



***Facultad
de
Ciencias***

DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

**(Determination of particle size by X-Ray
diffraction)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

**Autor: Lucía Martínez Goyeneche
(Img02@alumnos.unican.es)**

Director: Fernando Aguado Menéndez

Septiembre - 2018

Agradecimientos

Me gustaría agradecer este trabajo a todas las personas que no sólo me han apoyado y ayudado a lo largo de todos estos años, sino que han hecho posible haber llevado a cabo este proyecto.

En primer lugar, quiero hacer una mención a mi director de trabajo de fin de grado, por su paciencia, asesoramiento y ayuda en esta investigación, y por darme la oportunidad de trabajar con él. Además, me gustaría agradecer la colaboración del profesor Rafael Valiente, por haber proporcionado una serie de materiales utilizados en este trabajo.

En segundo lugar, me dirijo a mi familia, en especial a mis padres que siempre me han mostrado su cariño y apoyo, y que han hecho posible el haber conseguido disfrutar y estudiar el grado en Física. También, agradezco a mi segunda familia, que son todos mis amigos que han permanecido a mi lado dándome sus mejores consejos, compartiendo buenos momentos y ayudándome en otros no tan buenos.

Resumen

El objetivo de este trabajo es el estudio del tamaño de partícula a partir del análisis del perfil de los picos de difracción de rayos x, aplicando una serie de métodos que parten de diferentes aproximaciones. Para ello, se han utilizado muestras en polvo de diferente tamaño de partícula (nanométrico), con varias composiciones químicas y diferente distribución de tamaño y morfología del grano. De esta forma, se han comparado hasta cuatro métodos, evaluando su validez para cada muestra. Finalmente, se han comparado los valores del tamaño estimado con los resultados obtenidos de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión.

Palabras clave: Difracción de rayos X, análisis del perfil, tamaño de partícula, morfología de grano, microscopía electrónica de transmisión.

Abstract

This work focuses on the evaluation of several methods for particle size determination based on x-ray diffraction profile line analysis, starting from different approaches. Powder samples of different average particle size (nanometric) with different chemical compositions, grain size distribution and morphology have been used. In this way, up to four methods have been compared in order to determine their validity for different types of samples. Finally, results have been compared with those obtained from analysis of transmission electron microscopy images.

Key words: X-ray diffraction, profile line analysis, particle size, grain morphology, transmission electron microscopy.

Índice

1. Introducción	4
2. Materiales y métodos	6
2.1. Difracción de Rayos X	6
2.1.1. Tamaño de las partículas: definición	10
2.1.2. Ecuación Scherrer	12
2.1.3. Análisis Williamson-Hall	13
2.1.4. Método Double-Voigt	14
2.1.5. Método $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$	14
2.1.6. Método Warren-Averbach	15
2.1.7. Refinamiento Rietveld y Pawley	17
2.1.8. Preparación de las muestras en difracción de R-X	18
2.1.9. Dispositivo experimental	18
2.2. Microscopía electrónica	20
2.2.1. Dispositivo experimental: microscopio electrónico de transmisión	20
3. Resultados	22
3.1. Contribución instrumental	22
3.2. Muestra Fe_3O_4	23
3.2.1. Método Williamson-Hall	24
3.2.2. Método Double-Voigt	28
3.2.3. Método de Warren-Averbach	30
3.2.4. Método $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$	33
3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión	35
3.3. Muestra CuO	35
3.3.1. Método Double-Voigt	36
3.3.2. Método de Warren-Averbach	37
3.4. Muestra TiO_2 rutilo	38
3.4.1. Método de Williamson-Hall	39
3.4.2. Método Double-Voigt	40
3.4.3. Método de Warren-Averbach	42
3.4.4. Método $FW_{\frac{1}{5}/\frac{4}{5}}M$	43
3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión	44
3.5. Muestra TiO_2 anatasa	45
3.5.1. Método Double-Voigt	45
4. Conclusiones	47
5. Referencias	48
6. Anexo	50
6.1. Anexo 1	50
6.2. Anexo 2	59

1. Introducción

La nanotecnología es la técnica por la que se obtienen y estudian materiales a escala nanométrica. Este tipo de materiales, se ha convertido en los últimos años en uno de los objetivos más importantes en las áreas de la física, química, ingeniería y biología, por ofrecer grandes avances. La amplia variedad de propiedades que caracterizan los nanomateriales ha dado lugar a grandes esfuerzos en investigación científica en diversos campos tales como biomédico, óptico, electrónico, agricultura, textil, etc.

Generalmente se define nanopartícula como una partícula de tamaño comprendido entre 1 y 100 nm. A pesar de que este concepto es relativamente actual, las nanopartículas han estado presentes mucho antes de haber sido definidas con este término [1]. Los romanos en la antigüedad (siglo IV a.C.) ya fabricaban cristales caracterizados por contener metales nanométricos, teniendo como ejemplo de referencia de este periodo la “copa de Licurgo” (ver Fi.1) formada por nanopartículas de oro y plata que dotan a la copa de dos colores (verde y rojo intenso) en función de donde se coloque la fuente luminosa (en el exterior o interior de la copa). También hay ejemplos posteriores como son las vidrieras de las catedrales, las cuales están formadas por nanopartículas metálicas que dispersan distintas longitudes de onda en función de su tamaño, dando lugar a una gran variedad de colores (tal y como explicó Faraday en 1857). Sin embargo aunque en 1974 en una conferencia el japonés Norio Taniguchi empleó por vez primera el término de nanotecnología, se considera a Richard Feynman como el padre de la nanotecnología [2,3].



Figura 1: Fotografía de la Copa de Licurgo, caracterizada por los diferentes colores que presenta en función de la iluminación externa (a) o interna (b).

Es precisamente el tamaño de las nanopartículas lo que hace que las hace tan interesantes, ya que este es menor que las longitudes de onda críticas que caracterizan a algunos fenómenos críticos [1]. Este tamaño nanométrico ocasiona un cruce entre las leyes de la física clásica y la física cuántica, dando lugar a propiedades (físicas y químicas) que normalmente no se manifiestan en sus análogos macroscópicos. Por ejemplo los cambios en los niveles electrónicos de los nanomateriales modifican las propiedades ópticas, luminiscentes y de transporte de carga. Esto sucede en el oro que en función de su tamaño su color cambia, y por tanto, varía la transmisión de la luz. Como consecuencia, la nanofísica contribuirá cada vez más al desarrollo de la tecnología, ya que las escalas decrecientes de tamaño involucran fenómenos cuánticos [3]. De hecho estos fenómenos están en gran medida modelados por el tamaño y forma de las partículas y de ahí el gran interés y la gran importancia en su correcta caracterización.

Las nanopartículas se pueden obtener mediante una gran variedad de métodos que se pueden clasificar en dos grandes grupos: “bottom-up” donde las estructuras complejas se construyen a partir de otras más simples; y “top-down” donde las nanopartículas se obtienen de forma opuesta, es decir, se parte de sistemas de mayor tamaño para ser reducidos. Además, atendiendo a su naturaleza pueden ser: métodos químicos (por ejemplo la síntesis electroquímica), físicos (por ejemplo corte por láser), biológicos (mediante el uso de microorganismos), o una mezcla de los métodos anteriores. Los métodos físicos y químicos son los más empleados, ya que permiten un buen control no sólo del tamaño y forma de las nanopartículas, sino de su distribución de tamaño [2].

Así, dependiendo del proceso de síntesis utilizado se pueden obtener muestras de diferente calidad, caracterizadas por su distribución de tamaño, la agregación entre las nanopartículas, los defectos en la estructura cristalina,... El proceso de fabricación de nanopartículas es fundamental ya que pueden afectar a las propiedades físico-químicas de la muestra, y por tanto, a su posible utilidad en diferentes aplicaciones. El estudio del tamaño de las nanopartículas tiene una gran relevancia, ya que se utilizan en muchos productos que a día de hoy se comercializan. A pesar de que el uso de las nanopartículas en nuevos materiales consigue que sean más eficientes, también implica una interacción desconocida, ya que al tener un comportamiento distinto existe una posible “nanotoxicidad” que puede provocar alteraciones a nivel celular, siendo por tanto, necesaria su investigación. En este sentido, es de especial relevancia la correcta caracterización de las nanopartículas, tanto su tamaño (distribución) como su morfología. Diferentes técnicas se utilizan actualmente a dicho efecto, desde las microscopías electrónicas (TEM y SEM) o de fuerza atómica (AFM) hasta métodos indirectos como la difracción de rayos X, analizada en este trabajo. La información que proporcionan es en todos los casos diferente y puede ser complementaria pero también puede dar lugar a diferencias significativas.

La difracción de rayos X es, sin duda, una de las técnicas más usadas debido a su utilidad para analizar la estructura de la materia. Dicha técnica tiene una gran aplicación en múltiples campos como: cristalografía, mineralogía, paleontología, ingeniería civil, ciencias ambientales, áreas de química, metalurgia, cerámica, farmacia y ciencia de materiales, entre otros. La información que permite extraer es amplia y variada, permitiendo conocer aspectos de la estructura a nivel atómico o de la naturaleza de la propia muestra (tamaño de partícula).

Así, en este trabajo se ha empleado esta técnica para estimar el tamaño promedio de distintas muestras policristalinas de escala nanométrica. Existen docenas de métodos de estimación del tamaño de partícula asociados a la difracción de rayos X que se han desarrollado a lo largo de los años. Diferentes modelos pueden proporcionar resultados muy diferentes, y por tanto es interesante una evaluación crítica de los más significativos. Así, el procedimiento más empleado en la mayoría de las publicaciones científicas se basa en la aproximación de Scherrer. Sin embargo, este modelo clásico parte de una aproximación burda y puede introducir importantes errores. Otros métodos basados en aproximaciones más complejas permiten acercarse más al valor real del tamaño medio de las nanopartículas. Además algunos de estos métodos no sólo permiten el tamaño promedio, sino la distribución de tamaños.

En este trabajo se han analizado cuatro modelos para la determinación del tamaño promedio, los defectos (strain) y la distribución de tamaños de partícula a partir de la técnica de difracción de rayos X, con el objetivo de evaluar su validez y sus limitaciones. Para ello, se han analizado distintas muestras con diferentes estequiometrías y partículas con distintas peculiaridades. Además, se han comparado estos resultados con las técnicas de microscopía electrónica, que permite observar de forma directa la muestra. No hay que olvidar que existen otras técnicas adicionales (como la espectroscopía Raman) que permiten obtener estos resultados, sin embargo, no se han llevado a cabo en este trabajo.

La memoria se organiza en cuatro capítulos. En primer lugar, se mencionan en el capítulo 1 los conceptos de la nanotecnología y las nanopartículas, así como la síntesis de estas. En el capítulo 2, se describe detalladamente los métodos utilizados en el trabajo, así como los instrumentos necesarios para poder obtener los datos experimentales. Posteriormente en el capítulo 3 se recogen el conjunto de resultados obtenidos tras aplicar los métodos del anterior capítulo. Finalmente en el capítulo 4 se discuten brevemente los modelos estudiados.

2. Materiales y métodos

2.1. Difracción de Rayos X

En el año 1912 se descubrió la difracción de rayos X en cristales, lo que dio lugar a una nueva técnica para el estudio de la estructura de la materia. Durante más de 100 años, la difracción de rayos X ha sido la técnica más usada a este efecto, dando acceso al estudio de un gran rango de materiales [4]. No obstante, de forma complementaria o alternativa, se emplea también la difracción de neutrones (que permite el estudio de átomos ligeros no detectables con rayos X) y la difracción de electrones.

Los rayos X son radiación electromagnética caracterizada por una longitud de onda en el rango 0,01 – 10 nm. Los rayos X usados en difracción suelen presentar longitudes de onda en entre 0,5 y 2,5 Å. Dado que su longitud de onda característica es del mismo orden que las distancias interatómicas (del orden del angstrom) en sistemas periódicos, cuando los rayos X interaccionan con estructuras cristalinas se puede producir el fenómeno de difracción.

La ley de Bragg proporciona una manera relativamente sencilla de comprender las condiciones para las cuales se produce este fenómeno de difracción, donde los rayos X que inciden un cierto ángulo sobre una red cristalina son difractados [5]. Este hecho implica un fenómeno de los rayos X, que es máxima para ciertas condiciones.

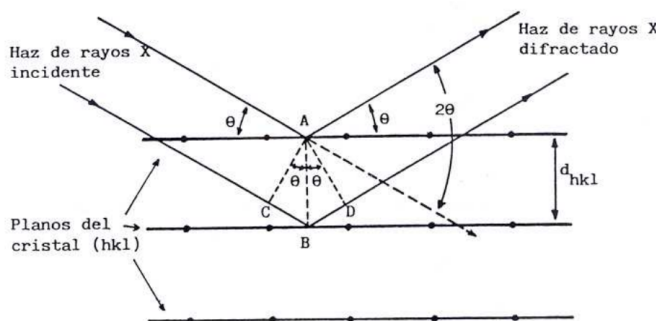


Figura 2: Esquema de la difracción de rayos X en sólidos cristalinos.

Así, la ley de Bragg establece dicha condición de máximo, que es función de la distancia entre familias de planos atómicos (hkl), a través de la relación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}, \quad (1)$$

donde n es orden de difracción que toma números enteros, λ es la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ_{hkl} es el ángulo que forman los rayos incidentes con los planos atómicos.

Barriendo el ángulo de incidencia θ (o 2θ), lo que se hace en la técnica de difracción de rayos X en polvo, se obtiene una serie de máximos que generan un patrón de difracción. Así, cada reflexión que cumple la ley de Bragg da lugar a un pico en el patrón de difracción o difractograma. Los observables más relevantes de un difractograma son:

- La posición del pico, que proporciona información sobre los parámetros de red y la simetría (grupo de espacio).

- La intensidad relativa de los picos, es un parámetro polifactorial que está relacionado con las posiciones de los átomos dentro de la celda unidad (x, y, z) .
- La anchura y forma de los picos que están relacionados con la configuración instrumental y la estructura real de la muestra (efectos de tamaños y tensiones de distintos tipos) y por tanto es de especial interés en este trabajo.

El análisis global de los difractogramas permite obtener información completa de la estructura cristalina. En este sentido, el parámetro fundamental es la intensidad definida como [6]:

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot L_{\theta} \cdot P_{\theta} \cdot A_{\theta} \cdot T_{hkl} \cdot E_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2, \quad (2)$$

donde K es el factor de escala que normaliza las intensidades observadas con las calculas; p_{hkl} es la multiplicidad de una familia de planos (hkl) (número de planos equivalentes); L_{θ} es el factor de Lorentz que depende de la geometría del dispositivo experimental; P_{θ} es el factor de polarización que representa una polarización parcial de la onda electromagnética difractada; A_{θ} es el factor de absorción que tiene en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad de la radiación que atraviesa la muestra; T_{hkl} es el factor de orientación preferencial que describe las desviaciones en la orientación aleatoria de los granos, fundamentalmente por la morfología de las partículas; E_{hkl} es un factor de extinción presente principalmente en la difracción de monocristal, que generalmente es despreciable en muestras en polvo y F_{hkl} es el factor de estructura que nos indica la capacidad de difracción de la celda unidad y viene caracterizado por el factor de dispersión atómico de los átomos de la fase j y la posición de los átomos en la celda unidad [6]. El cuadrado del factor de estructura se define como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))$$

donde f_j es el factor de dispersión atómica del átomo j que describe la interacción el dicho átomo y los rayos X; y x_j , y_j , z_j son las posiciones del átomo j en la celda unidad que dan lugar al motivo de dicha celda.

Este trabajo, sin embargo, se centra en el estudio del perfil de los picos de difracción. El perfil de línea viene caracterizado por su anchura y su forma $h(x)$, los cuales son el resultado de la convolución de factores instrumentales y factores basados en la naturaleza de la muestra [7]:

$$h(x) = g(x) * f(x), \quad (3)$$

siendo $g(x)$ la función instrumental y $f(x)$ representa la microestructura de la muestra, caracterizada por 2 contribuciones: el tamaño del grano y la microtensión debida fundamentalmente a defectos. La variable x puede ser tanto el ángulo de difracción, 2θ , como la variable en el espacio recíproco, s .

La función instrumental depende a su vez, de al menos de dos factores: $W(2\theta)$ ligado al perfil de emisión de los rayos X y $J(2\theta)$ que está relacionado con la geometría instrumental empleada en el experimento, originada por elementos instrumentales como rendijas, colimadores, monocromadores, etc [8]. Al cambiar la configuración experimental se obtienen perfiles diferentes para una misma muestra, por lo que cuando se cambian los ajustes del instrumento, la función instrumental necesita una redeterminación. Todas estas contribuciones geométricas o aberraciones (Fig.3), pueden inducir cambios importantes en la forma del pico, incluyendo asimetría del perfil o incluso cambios de posición [9].

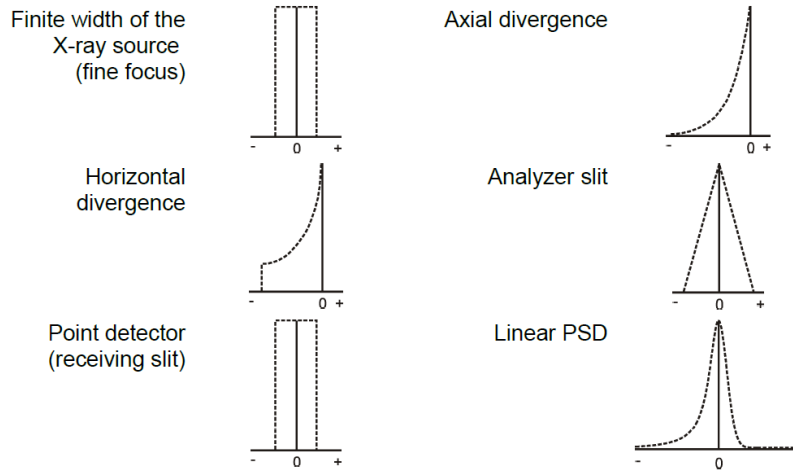


Figura 3: Funciones de aberración típicas que representan las principales contribuciones ligadas a la geometría instrumental [9].

Por otro lado, el conocimiento exacto de la forma del perfil de emisión de la fuente $W(2\theta)$ es fundamental para poder llevar a cabo una descripción adecuada del perfil de difracción de las muestras analizadas en experimentos de difracción en polvo, en particular si tiene una estructura compleja. Por ejemplo, la forma de perfil de emisión del cobre (Fig.4), tiene un perfil de emisión caracterizado por tres líneas: K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β} .

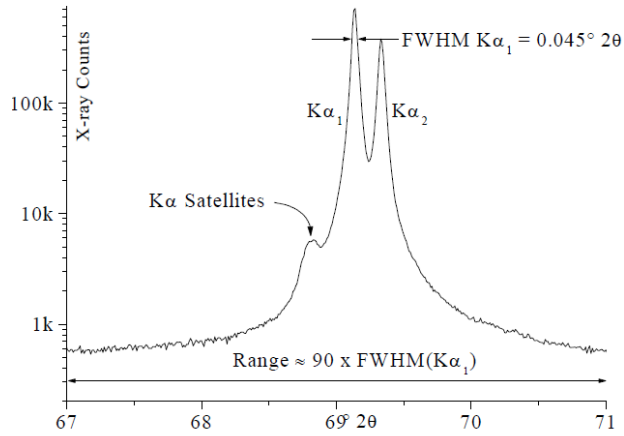


Figura 4: Perfil de emisión del tubo de Cu formado por las líneas K_{α_1} y K_{α_2} . La reflexión representada está en escala logarítmica [9].

Las posiciones de las líneas K_{α_1} y K_{α_2} están muy próximas por lo que resulta complicado separarlas. Sin embargo, la radiación K_{β} puede ser filtrada de forma efectiva por diferentes elementos, como filtros o monocromadores, que por tanto también modifican el perfil de línea. En la configuración empleada en este trabajo (Bragg-Brentano) en todas las configuraciones usadas, el doblete $K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2}$ se resuelve a ángulos grandes, mientras que cuando los ángulos de difracción son pequeños sólo vemos una contribución que contiene ambas líneas, independientemente de la muestra empleada.

Debido a que la contribución instrumental afecta a la forma y anchura de los picos, es fundamental determinar inicialmente dicha función de forma independiente. Para ello, se pueden emplear diferentes aproximaciones. La primera de ellas consiste en medir una muestra estándar que permite definir la función instrumental en función del ángulo de difracción $f(2\theta)$, ya que por la propia geometría experimental esta contribución no es constante. La calidad de la función instrumental está directamente relacionada con la calidad del material estándar, por lo que es necesario disponer de un material sin efectos de tensiones ni de tamaño (debe de ser lo suficientemente grande como para minimizar la anchura del pico), [9].

Para la función instrumental se usa generalmente la función de Cagliotti. Cagliotti, Paoletti y Ricci publicaron entre 1958 y 1962 tres artículos fundamentales que describen cómo construir, basándose en la aproximación Gaussiana, expresiones analíticas de la función instrumental para experimentos de neutrones, [10]. La anchura de los picos de difracción aumenta con el ángulo de difracción. Además esta variación no es lineal, sino que tiene un carácter tipo exponencial, y puede ser modelada mediante la ecuación:

$$\Gamma = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \quad (4)$$

donde Γ es la anchura a media altura del pico y U , V , W son los parámetros que se pueden determinar mediante el ajuste de los difractogramas de muestras estándar.

La ecuación de Cagliotti funciona bien para experimentos de difracción de neutrones donde los picos son Gaussianas puras. Sin embargo, aunque esta fórmula también puede ser aplicada en experimentos de difracción de rayos X, en este caso el perfil de línea de los picos posee una contribución de una función Lorentziana significativa. Por ello para el análisis de los patrones de difracción de rayos X, se emplea normalmente una función Voigt, que es la convolución de ambas funciones. Además, existen formas más sofisticadas de definir esta función para tener en cuenta otros efectos. Así la función de Thompson-Cox-Hastings "TCHZ" (pseudo-Voigt modificada), habitualmente se define como [11]:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A \cdot \Gamma_G^4 \Gamma_L + B \cdot \Gamma_G^3 \Gamma_L^2 + C \cdot \Gamma_G^2 \Gamma_L^3 + D \cdot \Gamma_G \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/2}, \quad (5)$$

donde $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$, $D = 0,07842$, Γ_G es el ensanchamiento Gaussiano y Γ_L es el ensanchamiento Lorentziano, definidos como:

$$\Gamma_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta)^{1/2}; \quad \Gamma_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta, \quad (6)$$

donde U , V , W , X , Y , Z son parámetros a refinar.

Otra forma de definir la función instrumental es a partir del método FPA (Fundamental Parameter Approach), que parte de una aproximación completamente diferente. Así, el método FPA se basa en la convolución de funciones independientes con el objetivo de determinar la forma de los picos (función instrumental) de la manera más precisa posible en términos de parámetros físicos que describen el difractómetro o el proceso de difracción, [9]. Para aplicar este método se analiza globalmente todo el difractograma, ajustando todos los parámetros de interés. En este procedimiento está implementado en el software TOPAS usado en este trabajo. En la figura 5 se muestra el proceso de convolución basado en el método FPA realizados por TOPAS para el pico de una muestra estándar de LaB_6 situado a $2\theta = 21,35^\circ$.

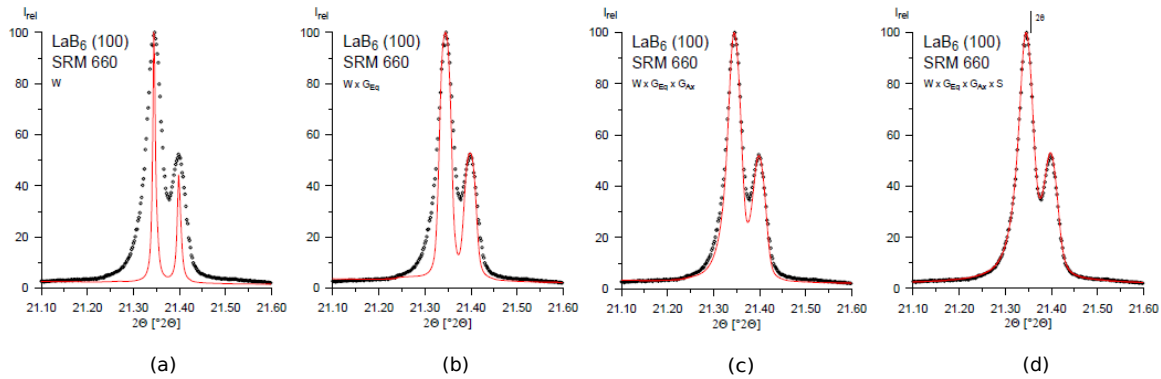


Figura 5: (a) Perfil de emisión de $\text{CuK}\alpha$. (b) Convolución del perfil de emisión con las contribuciones instrumentales en el plano ecuatorial. (c) Convolución del perfil de emisión con las contribuciones instrumentales axiales. (d) Convolución del perfil de emisión con las contribuciones de microestructura (tamaño y tensiones) [11].

En la figura 5, se puede observar que la convolución de funciones que influyen al perfil de la línea de emisión proporciona una forma de pico muy parecida a la observada (véase evolución desde (a) hasta (d)). Dado que se analiza un perfil de emisión de una fuente de cobre comercial, el perfil de línea viene determinado por las dos líneas (K_{α_1} y K_{α_2}) características.

Además de la función instrumental, la contribución debida a la muestra también puede describirse mediante diferentes funciones que representan propiedades físicas (por ejemplo, absorción), su microestructura y el dispositivo utilizado para la medida (véase Fig.6) .

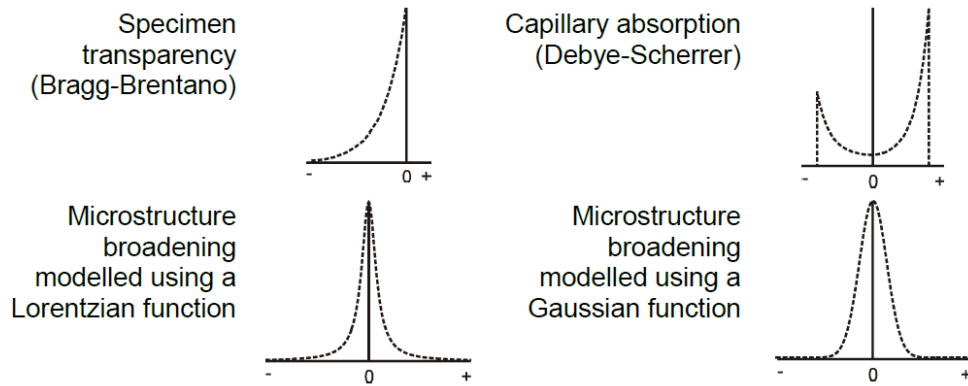


Figura 6: Funciones típicas que representan las principales contribuciones de la muestra [11].

2.1.1. Tamaño de las partículas: definición

En general, el tamaño de las partículas o granos que constituyen una muestra en polvo puede ser obtenido por métodos directos (microscopía electrónica) o métodos indirectos (difracción de rayos X, espectroscopía Raman,...). El tamaño que se determina a partir de los diferentes métodos no tiene por qué coincidir. De hecho, las magnitudes que se estiman suelen ser diferentes en cada caso. Así,

con la microscopía electrónica se obtienen imágenes directas de las partículas, pudiéndose determinar el tamaño individual (si no hay agregación severa) y obtener así una distribución de tamaños en la muestra en polvo. Sin embargo, el tamaño de la partícula no puede ser determinado directamente por difracción de polvo. La partícula o grano se divide en uno o más cristalitos químicamente similares (véase Fig.9), los cuales pueden tener uno o más dominios originados por distintas causas, por ejemplo por defectos. A diferencia de la partícula, el tamaño de los cristalitos sí se puede determinar por difracción de polvo aunque no en todos los casos. Los dominios (su tamaño), por otra parte, no son detectables por difracción de rayos X [9,11].

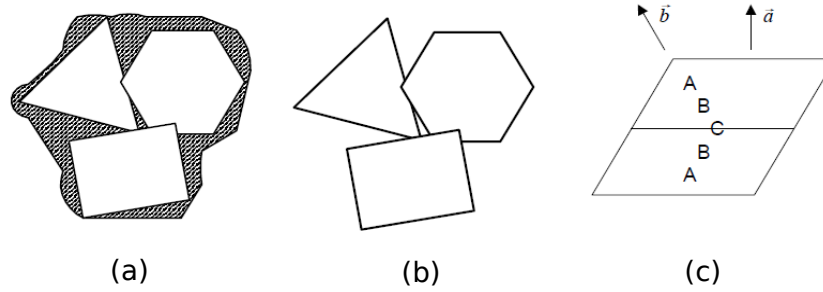


Figura 7: Esquema de la partícula o grano (a), de los cristalitos (b) y de su dominio (c) [9].

El tamaño determinado por difracción de rayos X se denomina “tamaño aparente” y se relaciona con el vector de difracción $Q(L)$ que es perpendicular al plano de incidencia, tal y como se presenta en la Fig.8. En 1949, Bertaut, propuso una interpretación para el tamaño, donde consideraba que los cristalitos están formados por columnas de celdas a lo largo de la dirección de dispersión. Así, el tamaño corresponde a la altura de la columna unidad L a lo largo de la dirección $Q(L)$ y es proporcional al módulo del vector $Q(L)$. Es decir, con la difracción de rayos X, se determina la altura de columna para cada cristalito orientado de la muestra en polvo [9].

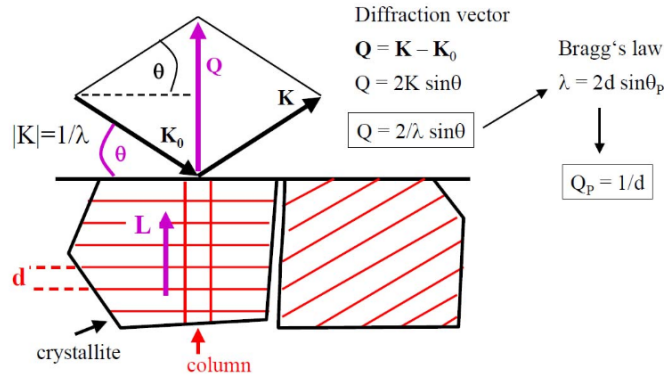


Figura 8: Esquema de las magnitudes medidas en difracción de R-X referidas al tamaño aparente, donde d es la distancia interplanar y Q es el vector de difracción.

En los policristales los cristalitos no tienen tamaños y formas uniformes, sino que muestran una distribución variable. Dado que la potencia de dispersión de una columna depende de su volumen, es conveniente utilizar la altura de columna promediada en volumen (L_{Vol}). Sin embargo, para obtener

el tamaño real y la forma del cristalito, hay que aplicar una corrección de cada hkl a esta altura de la columna. A pesar de que en la mayoría de los policristales la verdadera forma de cristalito es desconocida, en otros sistemas puede ser determinado, como por ejemplo para un cubo con reflexiones $(h00)$ $L_{Vol} = L_0$ (con L_0 como la longitud del borde del cubo), y para una esfera con cualquier (hkl) dado $L_0 = 4L_{Vol}/3$ (con L_0 como la el diámetro de la esfera). Esto implica que la forma del cristalito es importante en la determinación del tamaño, [11].

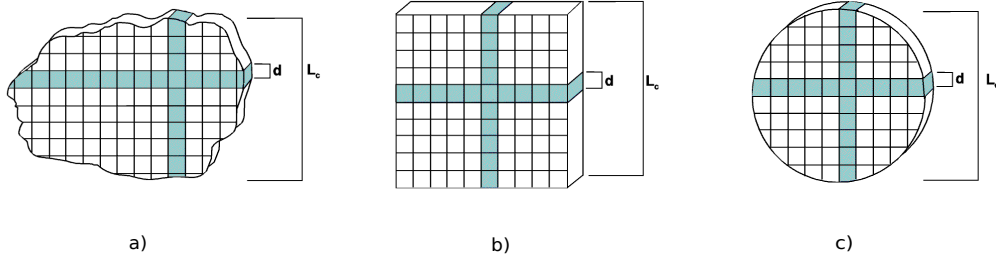


Figura 9: Esquema de la forma de distintos policristales, donde se ha incluido un cristalito con forma desconocida a), con forma de cubo b) y con forma de esfera c) [11].

2.1.2. Ecuación Scherrer

En 1918 Scherrer determinó que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra, según la ecuación:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}, \quad (7)$$

donde λ es la longitud de onda, θ es el ángulo de Bragg, L es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de columna promediada en volumen (L_{Vol}), β es la anchura a media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer depende de la forma del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño [9].

La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de partícula de forma habitual, especialmente para partículas nanométricas pequeñas, ya que pierde precisión a medida que nos acercamos al límite superior (tamaños cercanos a 100 nm).

Empleando las anchuras integrales β_i , que corresponde al área debajo del pico dividido por la altura del pico, Stokes y Wilson en 1942, desarrollaron un tratamiento más generalizado del ensanchamiento por tamaño que es independiente de forma de la partícula [9]:

$$\beta_i = \frac{\lambda}{L_{Vol} \cos \theta} \quad (8)$$

Se puede observar que esta ecuación es formalmente igual que la ec. de Scherrer, exceptuando el valor que toma la constante de Scherrer ($K = 1$). Sin embargo, este método produce resultados de tamaños más próximos al valor medio “real”, tal y como se verá más adelante.

Como se mencionó anteriormente, otro factor que influye en la anchura de los picos son las microdeformaciones o defectos que dan lugar a un término de tensión que engloba distintos aspectos estructurales. Este término representa los desplazamientos de los átomos desde sus sitios en la estructura cristalina idealizada (véase Fig.10), causados por cualquier imperfección o defecto (como por ejemplo dislocaciones, límites de dominio, superficies, etc), [9,11]. En función del tipo de defecto, se produce un efecto distinto en el patrón de difracción, que finalmente se traduce en un ensanchamiento del pico o picos correspondientes.

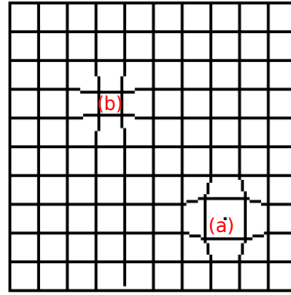


Figura 10: Esquema de la tensión producida en la celda unidad, donde se indican dos valores extremos del desplazamientos de red d : $d + \Delta d$ (a) y $d - \Delta d$ (b) [11].

Para describir este desplazamiento de los átomos (strain), se describe un parámetro de tensión efectiva ε , que se puede obtener considerando dos valores extremos del espaciamiento de la red d (verla Fig.10), con $\varepsilon = \Delta d/d$ [9,11]. De esta forma, se define la contribución a la anchura debida a las tensiones, β_{strain} , como:

$$\beta_{\text{strain}} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (9)$$

Esta contribución solapa con la contribución de tamaño pero tiene una dependencia angular diferente y, por tanto, ambas pueden separarse.

2.1.3. Análisis Williamson-Hall

Williamson y Hall consideraron que el ensanchamiento de los perfiles de difracción era provocado por el tamaño de grano β_{size} y la tensión β_{strain} , tratándolos como fenómenos aditivos: $\beta = \beta_{\text{size}} + \beta_{\text{strain}}$. Así, desarrollaron un método que permite obtener el tamaño aparente L de la partícula mediante las ecuaciones (8) y (9), [4]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (10)$$

Este método implica un comportamiento de tipo lineal cuando se representa gráficamente $\beta \cos \theta$ frente a $\sin \theta$, donde la pendiente proporciona el término ε de tensiones y el corte con el eje “y” proporciona el tamaño de la partícula [4]. Una muestra que presente pendiente 0 (horizontal) no tiene deformaciones o tensiones, mientras que si pasa por el origen no tiene efectos de ensanchamiento por tamaño (tamaño infinito). Esta expresión implica, por tanto, que las contribuciones de tamaño y tensión efectiva poseen carácter lorentziano. Esto puede estar alejado de la realidad en algunos casos.

2.1.4. Método Double-Voigt

Tras las primeras ecuaciones para el análisis de los perfiles de línea de difractogramas (P. Scherrer, Stokes y Wilson o Williamson-Hall), los métodos de análisis microestructural fueron evolucionando progresivamente.

Los métodos usados en el análisis del perfil de línea se pueden dividir en dos grupos: el enfoque de convolución (“convolution approach”) donde el perfil observado se construye de acuerdo con la Ec.(3) y se ajusta al patrón observado a través de un ajuste de mínimos cuadrados; y el enfoque de deconvolución (“deconvolution approach”), que permite separar fácilmente las contribuciones de tamaño y tensión sin asumir ninguna forma de pico predeterminada [11]. Este último método permite describir fácilmente el perfil de difracción en términos de transformadas de Fourier, como [12,13]:

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)}, \quad (11)$$

donde $F(n)$, $H(n)$ y $G(n)$ son las transformadas de Fourier de las funciones $f(x)$, $h(x)$ y $g(x)$ respectivamente. Esta aproximación corresponde con el método descrito en el apartado 3.1.6.

Dentro de los métodos de convolución, Balzar [7], propuso un modelo partiendo de las ecuaciones de Scherrer y Stokes y Wilson, conocido como Double-Voigt, que modeliza el tamaño y la tensión mediante funciones Voigt. Así el enfoque Double-Voigt propuesto por Balzar considera convoluciones Lorentziana y Gaussiana para el tamaño y la tensión efectiva, que varían con $1/\cos\theta$ y $\tan\theta$, respectivamente. Este tratamiento requiere un análisis global del patrón de difracción, que permite trabajar con parámetros instrumentales y de microestructura al mismo tiempo. La ventaja de este método es que la transformada de Fourier de una función Voigt tiene forma analítica y que la convolución de dos funciones Voigt es también una función Voigt, por lo que los coeficientes de tamaño y de tensión pueden ser determinados analíticamente [7,12]. El programa TOPAS usado en este trabajo tiene implementados estos modelos de microestructura, de forma que permiten la convolución de la función instrumental $g(2\theta)$ y la función asociada a la muestra $f(2\theta)$ las cuales describen el perfil del pico $h(2\theta)$.

2.1.5. Método $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$

El método de Pielaszek [14] permite determinar el tamaño de grano promedio y la dispersión de tamaños a partir de dos anchuras del mismo pico de difracción. Por motivos de precisión numérica, se recomienda que las dos anchuras sean tomadas lo más cerca posible de la parte superior e inferior del pico. Por ello, la opción arbitraria seleccionada son anchuras en $1/5$ y $4/5$ de la línea máxima ($FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$). Sin embargo si hay mucho ruido en la parte inferior del pico (dispersión del fondo) puede aumentar considerablemente el error en la determinación del tamaño. Además, el número de picos utilizados también es determinante en la precisión del método. Por otra parte, considera implícitamente que las contribuciones por tensiones e instrumentales son despreciables, lo que supondría una sobreestimación del tamaño de partícula, aunque la suposición es razonable en el caso de nanopartículas [14].

De esta forma, a partir del método $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$, Pielaszek, establece relaciones entre dos parámetros a calcular: el tamaño de grano promedio $\langle R \rangle$ y la dispersión de tamaños (σ) y las anchuras de los picos [14]:

$$\langle R \rangle = \frac{2BC}{FW\frac{4}{5}M}; \quad \sigma = \frac{2B\sqrt{C}}{FW\frac{4}{5}M}, \quad (12)$$

donde A, B, C son factores que están relacionados con la anchuras de la siguiente forma:

$$A = \arctan \left(277069 - 105723 \cdot \frac{FW^{\frac{1}{5}} M}{FW^{\frac{4}{5}} M} \right)$$

$$B = 0,001555 + 0,00884 \cdot \cot(0,002237 - 2101 \cdot A)$$

$$C = -0,6515 - 463695 \cdot A$$

Estos parámetros (el tamaño de grano promedio y la dispersión de tamaños) permiten obtener la curva de distribución de tamaños (“Grain Size Distribution”, GSD), la cual se define como [14,15,16]:

$$GSD(R; R_0, m) = \frac{R_0^{-m-1}}{\Gamma(m+1)} R^m \exp(-R/R_0), \quad (13)$$

donde $\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} \cdot \exp(-t) dt$ es la función Gamma de Euler, $R_0 = \frac{\sigma^2}{\langle R \rangle}$ y $m = \frac{\langle R \rangle^2}{\sigma^2} - 1$. Esta curva proporciona información adicional respecto a métodos descritos anteriormente y puede compararse con la distribución obtenida por métodos directos. La determinación precisa de la curva GSD depende en gran medida de los datos. Por ello, se requieren tiempos de medida largos y/o fuentes de radiación más intensos que las utilizadas en los experimentos estándar [14,15,16].

2.1.6. Método Warren-Averbach

El método de Warren-Averbach se basa en la deconvolución de Fourier para determinar las contribuciones al perfil de línea. A pesar de que inicialmente fue desarrollado para ser aplicado a metales deformados plásticamente, más adelante se ha usado exitosamente en otros materiales. En este método, mediante la transformada de Fourier de los perfiles de difracción se obtienen los coeficientes de Fourier $A(L)$ que son el producto de dos términos: el tamaño $A^{\text{size}}(L)$ y el coeficiente de tensión $A^{\text{strain}}(s, L)$ [7,12]:

$$A(L) = A^{\text{size}}(L) \cdot A^{\text{strain}}(s, L), \quad (14)$$

siendo L la longitud de la columna $A^{\text{size}}(L)$, definido como:

$$A^{\text{size}}(L) = \frac{1}{\langle D \rangle_s} \int_L^{\infty} (L' - L) \rho_s(L') dL', \quad (15)$$

siendo $\langle D \rangle_s$ el tamaño del grano promediado en superficie y $\rho_s(L')$ la función de distribución de longitud de columna.

En cuanto al coeficiente de tensión $A^{\text{strain}}(s, L)$ se puede describir mediante la aproximación exponencial, considerando una distancia L no muy grande [7]:

$$A^{\text{strain}}(s, L) = \langle \exp(2\pi i s L \varepsilon(L)) \rangle \approx \exp(-2\pi^2 s^2 L^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle), \quad (16)$$

donde $s = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ es la variable en el espacio recíproco y $\varepsilon^2(L)$ es la media cuadrática de la tensión.

Aplicando esta aproximación, Ec.(16), se pueden separar los términos de tamaño y tensión mediante:

$$\ln A(L, s) = \ln A^{\text{size}}(L) - 2\pi^2 s^2 L^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle \quad (17)$$

A partir de los coeficientes obtenidos aplicando la ecuación anterior, es posible evaluar el tamaño del grano promediado en superficie $\langle D \rangle_s$ y la función de distribución de longitud de columna $\rho_s(L)$, [13]:

$$\left(\frac{dA^{\text{size}}(L)}{dL} \right)_{L \rightarrow 0} = -\frac{1}{\langle D \rangle_s}; \quad \rho_s(L) \propto \frac{d^2 A^{\text{size}}(L)}{dL^2} \quad (18)$$

La principal ventaja de este método es que no asume una forma predeterminada para la descripción del pico de difracción. Sin embargo, su aplicación se vuelve complicada cuando hay solapamiento de los picos o el ensanchamiento correspondiente a la naturaleza de la muestra es comparable al instrumental [7,12]. Además, el método presenta el problema de que sólo se puede aplicar a picos pertenecientes a la misma familia interplanar por lo que sólo se pueden analizar algunos picos del difractograma. Para llevar a cabo este método se ha utilizado el programa FOURYA, el cual permite realizar un análisis de perfil de difracción, mediante la deconvolución de un perfil de difracción de R-X de referencia y un perfil ampliado de difracción de R-X.

A pesar de que todos los métodos descritos tengan por finalidad el estudio de los perfiles de línea de difracción de rayos X para determinar los tamaños de partícula promedio, los resultados obtenidos en cada método no son comparables debido a la definición de los parámetros. En el caso del método de Balzar (Double-Voigt) los parámetros calculados son: alturas de columna promediadas en volumen y el valor efectivo de las tensiones. Mientras que en el análisis de Warren-Averbach se calcula la altura de columna promediada en área y una deformación media cuadrada promediada sobre cierta distancia perpendicular a los planos de difracción [9]. No obstante se considera que la aproximación Double-Voigt proporciona los valores promedios de tamaños más cercanos al método de Warren-Averbach.

En la figura 11 se muestra esquemáticamente una distribución de tamaños de partícula (altura de columna) obtenidos por diferentes métodos en una misma muestra. Se incluyen las magnitudes asociadas a los dos métodos de difracción de R-X, mediante una distribución de altura de columna típica donde se muestra la diferencia entre la altura de columna promediada en volumen L_{Vol} y la altura de columna promediada en área L_{Area} . Además, en esta figura se muestra la magnitud obtenida mediante la técnicas directas (por ejemplo microscopía electrónica de transmisión, TEM), definida como la altura de columna numérica promediada, L_{Num} , la cual se encuentra muy próxima al valor medio L_0 [11]. Se puede observar que L_{Area} y L_{Vol} sobreestiman en general el tamaño, estando más alejado la magnitud L_{Vol} del valor L_0 . En este trabajo se evaluará y compararán las diferentes magnitudes en muestras de diferentes tamaños, desde unos pocos nanómetros hasta el límite superior de determinación, que generalmente se establece en torno a 100 nm. Las contribuciones para tamaños de partícula superiores suelen ser despreciables.

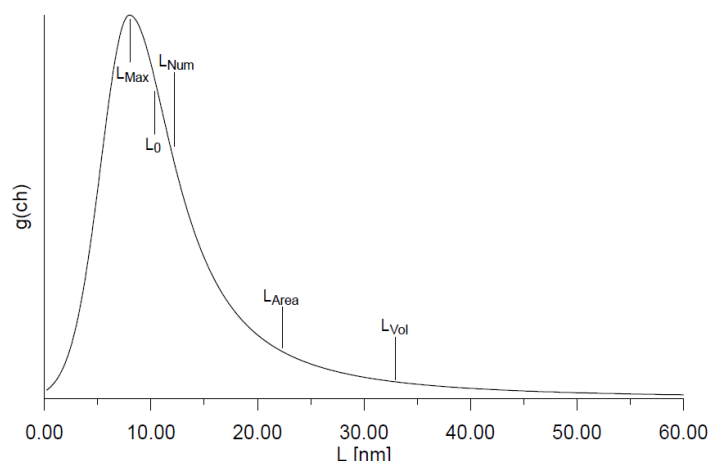


Figura 11: Esquema de una distribución de altura de columna $g(ch)$ caracterizada por el valor más probable L_{Max} , el valor medio L_0 , la media numérica ponderada L_{Num} , la media promediada por área L_{Area} y la media promediada por volumen L_{Vol} , [11].

2.1.7. Refinamiento Rietveld y Pawley

Algunos de los métodos para la estimación del tamaño de partícula descritos permiten un análisis de un único de difracción. Otros (la mayoría) requieren la utilización de varios picos, por lo que es aconsejable un análisis completo del difractograma a través de un procedimiento de refinamiento por mínimos cuadrados o similar (WPPF o Whole Powder Pattern Fitting). Así además, de una información relativa a la microestructura del polvo (tamaño de partícula y tensiones) se pueden analizar parámetros de la estructura cristalina a partir del análisis de los tres observables básicos de difractograma.

Los difractogramas se pueden analizar tanto cualitativa como cuantitativamente para obtener datos de la estructura cristalina de un material. Así, existen dos aproximaciones para tratar dicha estructura cristalina: refinamiento Rietveld o refinamiento tipo Pawley. El método Rietveld es una técnica de refinamiento de la estructura cristalina que permite determinar con precisión parámetros estructurales de la muestra a partir de un modelo teórico que se ajusta al difractograma experimental, analizando tanto las posiciones como las intensidades de las reflexiones disponibles (ver Ec.(2)), [6,17]. De forma general, el modelo incluye aspectos estructurales (grupo espacial, posición de los átomos en la celda unidad, distancias interplanares, etc), factores microestructurales (tamaño de cristal y microdeformaciones); así como los efectos instrumentales que son reflejados en la forma de los picos de difracción.

El refinamiento Pawley es un método generalmente utilizado para extraer intensidades integradas de las reflexiones del difractograma a partir de la descomposición del patrón. En este refinamiento se no se emplea ningún modelo estructural, excepto los parámetros de malla y grupo de espacio propios de la muestra, [6]. Al igual que en el método Rietveld, el objetivo del refinamiento Pawley es obtener valores fiables de una serie de parámetros mediante el ajuste de los difractogramas. La estimación de tamaño de partícula se puede obtener a partir de ambos métodos, tomando los parámetros relativos a la forma de perfil tras el refinamiento. Los resultados de tamaño pueden diferir en función del método y los parámetros refinados.

En ambos casos el proceso de refinamiento de parámetros se realiza por un método de minimización (mínimos cuadrados) entre el difractograma experimental y el calculado, con el objetivo de obtener un patrón calculado lo más parecido posible al experimental. La función S_y a minimizar se denomina residuo, y se define como:

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{i(ci)})^2 \quad (19)$$

donde w_i es el peso asignado a cada punto (normalmente $w_i = 1/y_i$), y_i y $y_{i(ci)}$ son la intensidad experimental y calculada respectivamente en el punto i del patrón de difracción.

Para valorar la calidad de un refinamiento se utilizan diferentes funciones analíticas. Una de las más usadas es el factor residual R_{wp} , con el que se determina el grado de acuerdo entre el difractograma calculado y observado, [17]:

$$R_{wp}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{i(ci)})^2}{\sum w_i y_i^2}} \quad (20)$$

Los valores más pequeños de R_{wp} indican obviamente un mejor acuerdo.

2.1.8. Preparación de las muestras en difracción de R-X

Como se ha explicado, para conocer la estructura cristalina y la microestructura (tamaños y tensiones) de un compuesto de forma conjunta, se aplica la técnica de difracción de rayos X sobre muestras en polvo. En general, en estos experimentos la muestra requiere una preparación previa para obtener un polvo fino homogéneo compuesto por fragmentos cristalinos de tamaño muy pequeño en número y por la orientación aleatoria de las partículas, la cual no favorece ninguna posición preferente del policristal. Dado que existe un gran número de pequeños cristales orientados en todas las direcciones, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas cumplan la condición de Bragg. La manipulación de muestras (pulverización), hace que aumente el número de partículas, disminuyendo su tamaño. A su vez en el proceso puede aparecer tensiones mecánicas [6]. Por ello, es importante tomar una misma muestra, que se analice por diferentes métodos, de forma que no haya diferencias entre ellos asociadas a la preparación.

2.1.9. Dispositivo experimental

En este trabajo se ha empleado un difractómetro Bruker D8 Advance que emplea la geometría de Bragg-Brentano (ver fig.12), que es la usada con mayor frecuencia y viene caracterizada por la disposición de la fuente de rayos X y el detector, los cuales están colocados a la misma distancia respecto a la muestra y forman el mismo ángulo con respecto a la superficie de la muestra. La fuente de R-X que dispone este difractómetro es intercambiable, siendo la fuente usada en los experimentos un tubo sellado de cobre trabajando a 1200 W con una longitud de onda promedio $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. El haz emitido por la fuente atraviesa una serie de rendijas para controlar la divergencia (rendijas de divergencia y Soller

respectivamente), tanto en el plano de difracción (ecuatorial), como en el perpendicular (axial). El haz difractado cuyo ángulo es 2θ respecto al haz incidente, también atraviesa una rendija recepción y anti-Scattering, seguida de otra rendija Soller, antes del detector. El detector registra el número de cuentas en cada punto 2θ desde 0° hasta 180° (máximo) en intervalos regulares fijados (paso).

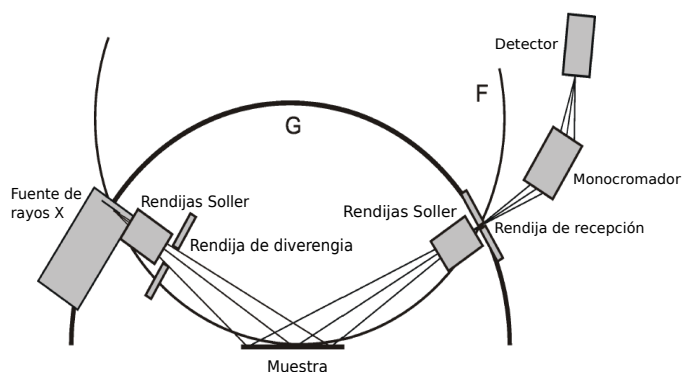


Figura 12: Difractómetro D8 utilizado (derecha) y esquema de la geometría de Bragg-Brentano con sus principales componentes (izquierda). En el esquema se ha indicado el círculo del goniómetro como G y el círculo de enfoque con una F [11].

Existen varios métodos para conseguir un haz de rayos X monocromático. Un monocromador para separar K_{α_1} , K_{α_2} de la K_{β} (en este caso) e incluso la K_{α_1} exclusivamente. También se puede utilizar un filtro para la radiación β exclusivamente (para el Cu). Finalmente se puede emplear un detector en energía dispersiva que permita seleccionar sólo el rango de interés (normalmente las líneas K_{α_1} y K_{α_2}). Los tres elementos para la monocromatización del haz se han empleado en este trabajo. De hecho en el difractómetro D8 se ha empleado una nueva configuración alternativa con el detector rápido (Lynxeye) de energía dispersiva sustituyendo al monocromador de grafito y detector de centelleo empleados hasta el momento.

Dado que los parámetros físicos del instrumento afectan a la anchura de los picos, es preciso conocer su efecto de forma individual y probar diferentes configuraciones instrumentales. Para la obtención de la función instrumental del D8 por el método FPA, se han utilizado los parámetros incluidos en la siguiente tabla (Tab.1). Se han simulado dos configuraciones instrumentales distintas, una que corresponde al detector puntual (0D) y otro detector Lynxeye (en 1D).

Detector 0D		Detector 1D	
Parámetros geométricos	valor	Parámetros geométricos	valor
Radio principal del goniómetro	217,5 nm	Radio principal del goniómetro	217,5 nm
Radio secundario del goniómetro	217,5 nm	Radio secundario del goniómetro	217,5 nm
Anchura RS	0,2 nm	2th rango angular de LPSD	3 °
Ángulo DF	0,5 °	Ángulo FDS	0,5 °
Longitud de la fuente	12 nm	Longitud de la fuente	12 nm
Longitud de la muestra	25 nm	Longitud de la muestra	25 nm
Longitud RS	16 nm	Longitud RS	16 nm
Rendija Soller primaria	2,5 °	Rendija Soller primaria	2,5 °
Rendija Soller secundaria	2,5 °	Rendija Soller secundaria	2,5 °

Tabla 1: Configuraciones experimentales del difractómetro de Bruker D8 Advance correspondientes al detector de centelleo (0D) y Lynxeye (1D).

2.2. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica surgió a partir de 1930 y es una técnica basada en el uso de electrones para formar imágenes de objetos a escala atómica. La mejora de resolución por la longitud de onda de los electrones, es la principal ventaja frente a los microscopios ópticos ($\lambda \sim 0,5 \mu\text{m}$), los cuales usan fotones para formar imágenes [18]. Esta técnica ha tenido una gran importancia en el análisis y estudio de campos como la biología celular y molecular (en células, microorganismos o virus), dando lugar a una gran aplicación en los laboratorios de investigación. En particular, tiene un gran impacto en la determinación del tamaño y morfología de nanopartículas con aplicaciones en distintos campos.

En la actualidad existen dos tipos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Ambos microscopios, se basan en el envío de un haz de electrones sobre una muestra, cuya interacción es registrada en un detector apropiado [1]. El SEM, explora la superficie de la muestra punto por punto, mientras que el TEM examina una superficie amplia cada vez.

2.2.1. Dispositivo experimental: microscopio electrónico de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM), es la técnica utilizada para obtener los datos presentados en este trabajo. Consiste en el bombardeo de electrones dirigidos hacia una capa delgada de un material. Cuando los electrones impactan contra la muestra consiguen atravesarla de forma mayoritaria (otros son dispersados). Los que consiguen atravesar la muestra son detectados y dan lugar a la formación de las imágenes. Hay que tener en cuenta que en el proceso de obtener imágenes, es crucial la cantidad de electrones que atraviesen la muestra, ya que aquellas zonas más oscuras corresponden a una menor cantidad de electrones atravesados y por tanto detectados, mientras que aquellas zonas más claras se caracterizarán por haber detectado más electrones. De esta forma, La preparación de la muestra es muy importante en esta técnica: tiene que ser lo suficientemente delgada (inferior a 200 nm) como para permitir ser atravesada por los electrones.

En este trabajo se ha empleado un microscopio JEOL modelo JEM-2100, operando en vacío, que permite obtener una resolución que puede alcanzar las décimas de nanómetros (entre 0,14 – 0,23 nm), [8]. La principal ventaja de este dispositivo es que permite obtener imágenes de buena calidad para un análisis individualizado de las partículas, determinado su tamaño y forma, pudiendo obtener la distribución de tamaños correspondiente. Sin embargo, tiene el inconveniente de requerir un conteo alto para que la distribución sea significativa y los resultados puede depender del operador (imágenes tomadas y preparación de muestra).

Las imágenes obtenidas con el microscopio han sido analizadas con el programa ImageJ, con el que se han elaborado posteriormente las distribuciones de tamaño de partículas.

3. Resultados

El análisis que se ha llevado a cabo se centra fundamentalmente en el estudio del perfil de los picos de difracción aplicado a una serie de métodos para estimar el tamaño de nanopartículas. De esta forma, se han comparado en este apartado los resultados de aplicar los 4 métodos (Williamson-Hall, Double-Voigt, Warren-Averbach y $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$) a muestras policristalinas de Fe_3O_4 (fase magnetita), CuO y TiO_2 (fases rutilo y anatasa). También se han comparado los resultados obtenidos mediante estos métodos con las estimaciones de tamaño a partir de imágenes obtenidas con microscopía electrónica para las muestras con imágenes disponibles.

3.1. Contribución instrumental

Tal y como se mencionó anteriormente, es imprescindible caracterizar la función instrumental ya que dependiendo de la configuración del instrumento utilizada en el experimento, la contribución a la anchura y forma de los picos puede cambiar. Sin embargo, no sólo afecta la configuración instrumental en el difractograma resultante, sino que además pueden influir otros parámetros, como el tiempo de adquisición o el tamaño del paso en cada experimento que pueden modificar la forma efectiva del pico. Así, por ejemplo es interesante evaluar el efecto que tiene la relación señal/ruido, la cual es mejorada promediando en varias pasadas o vueltas en el rango completo.

De esta forma es importante determinar una configuración óptima para el experimento y muestra concreta, en base a diferentes pruebas, cambiando el tamaño del paso, tiempo de adquisición, rango angular explorado y apertura de las rendijas. Dado que es fundamental conocer la contribución instrumental $g(2\theta)$ a la forma y anchura de pico en cada caso, se ha obtenido la función instrumental para cada una de las configuraciones instrumentales empleadas. A modo de ejemplo se muestran los parámetros de la función instrumental para el equipo D8 configurado con el detector de centelleo (ver Tab.1). En primer lugar, utilizando una muestra de hexaboruro de Lantano (LaB_6), como muestra estándar, caracterizada por tener un tamaño superior al nanométrico (lo que dará lugar a picos sin contribuciones de tamaño) y sin contribuciones por defectos (strain). Mediante el programa TOPAS se han determinado los parámetros correspondientes a la Ec.(6), obteniendo

$$U = -0,00340933; \quad V = 0,00648112; \quad W = -0,00290458; \quad X = 0,0829919; \quad Y, Z = 0$$

Una alternativa para calcular la función instrumental es tomar como estándar una muestra de la misma composición química que la que se quiere analizar, en lugar del LaB_6 , sin contribuciones de tamaño tensiones. Esto tiene una gran ventaja frente a la función de Cagliotti, ya que podemos conocer la contribución instrumental en cada pico de difracción de la muestra nanométrica.

Por otro lado, también se ha utilizado el método FPA implementado en TOPAS para estimar la contribución instrumental en función de diferentes parámetros físicos; como son la apertura de las rendijas de recepción, las rendijas de anti-scattering, las rendijas Soller, etc. Este método se ha utilizado como alternativa al de los estándares, comprobándose si los resultados obtenidos para ambos métodos son equivalentes. Además, este método es útil para estudiar el efecto de uno o varios parámetros geométricos con la forma de pico de forma aislada. Así, en diferentes simulaciones se ha modificado un elemento (por ejemplo la anchura de una rendija) dejando el resto fijos. En la Fig.13 se muestra el efecto del tamaño de la rendija de recepción sobre la forma de pico para la configuración experimental del detector de centelleo usada en los experimentos recogidos en esta memoria, realizando un ajuste a la reflexión $2\theta_{211} = 53,98^\circ$ del LaB_6 .

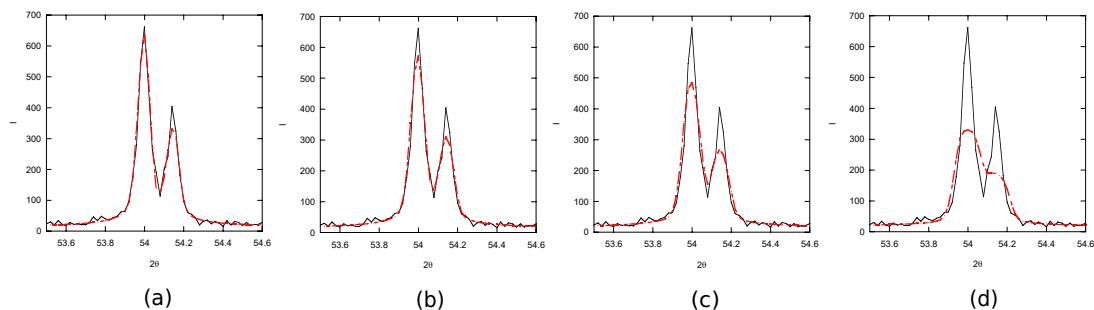


Figura 13: Simulación de la forma de un pico de difracción para la muestra de LaB_6 (mostrado en color rojo) para distintas anchuras de la rendija de recepción, siendo estas 0,2 mm (a), 0,3 mm (b), 0,4 mm (c), 0,6 mm (d).

Tal y como se puede observar en la figura 13, a medida que la anchura de la rendija de recepción aumenta, el pico se vuelve más ancho y su intensidad disminuye (este fenómeno se hace notable en el intervalo entre 0,2 – 0,4 nm). Es evidente que para tamaños de rendija por encima de 0,2 mm, donde las contribuciones instrumentales serían iguales o superiores a la de la muestra, no serán adecuados.

De la misma forma, se ha variado la anchura de otras rendijas (FDS y Soller) de forma independiente. De nuevo, se observa que al aumentar la anchura de las rendijas el pico se hace más ancho y su intensidad disminuye. Sin embargo, la contribución a la anchura ante un aumento de la apertura, es menor en estos dos casos. El factor más determinante, por tanto, para la anchura instrumental total es la apertura de la rendija de recepción, para esta geometría instrumental.

Los métodos empleados para la estimación del tamaño de partícula deben permitir determinar la contribución instrumental de forma precisa. Este efecto puede ser crítico dependiendo del tamaño de la partícula. Así para tamaños grandes la contribución instrumental es más significativa. El efecto de cada contribución se analizará independientemente para cada muestra.

3.2. Muestra Fe_3O_4

El Fe_3O_4 es un compuesto de óxido de hierro conocido también como magnetita que cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras (FCC), con $a = 8,394 \text{ \AA}$ y con un grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$.

Las partículas analizadas en este apartado fueron sintetizadas mediante un método químico donde se obtiene una disolución en la cual se utilizan distintos compuestos químicos (FeCl_3 , HCl , Na_2SO_3 y NH_3). Finalmente el precipitado originado son las nanopartículas de magnetita. De acuerdo a un análisis previo el tamaño está en torno a 15 nm [19].

En la Fig. 14 se muestra el difractograma de las partículas de Fe_3O_4 . El rango angular explorado es $2\theta = [10, 135]^\circ$ con un paso de $0,05^\circ$, que permite una resolución adecuada de los picos, y un tiempo de adquisición total de 15 segundos por punto [19]. La relación señal/ruido es adecuada para los picos más intensos (a bajo ángulo) y empeora considerablemente para $2\theta > 90^\circ$. Las posiciones de los picos de difracción correspondientes a la fase publicada (véase en la sección Anexo) se incluye en el difractograma. Se puede observar que debido a la simetría no hay un número elevado de picos en el rango explorado y además presentan poco solapamiento. Esto facilita el análisis individual de cada pico para obtener información del tamaño de partícula.

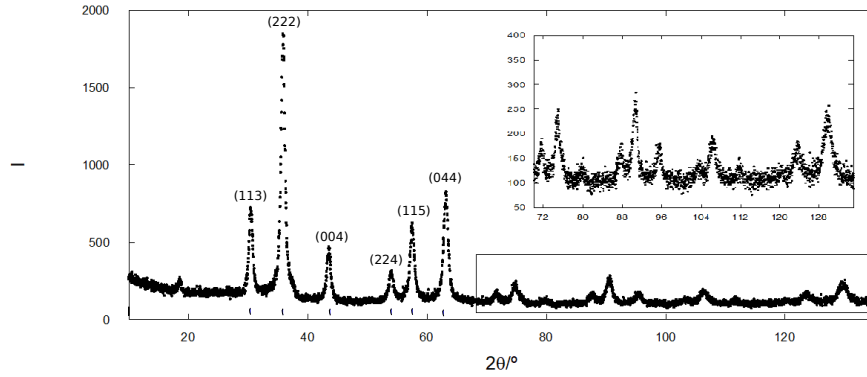


Figura 14: Difractograma de la muestra Fe_3O_4 .

3.2.1. Método Williamson-Hall

En primer lugar, se ha llevado a cabo el método de Williamson-Hall para la muestra de magnetita. Este es uno de los métodos más usados y parte de la ecuación de Scherrer que relaciona inversamente la anchura de los picos de difracción con el tamaño aparente de la nanopartícula. Partiendo de que el ensanchamiento de los perfiles de difracción β se debe a dos contribuciones (el tamaño de grano y la tensión), considera que dichas contribuciones son fenómenos aditivos descritos como $\beta = \beta_{size} + \beta_{strain}$. Dado que la anchura del pico viene descrita por una suma, estamos considerando que cada contribución viene modelada por una Lorentziana, ya que si fueran Gaussianas, la suma tendría que ser cuadrática: $\beta^2 = \beta_{size}^2 + \beta_{strain}^2$. En el caso de que se ajustara el pico mediante una convolución o combinación lineal de las anteriores funciones (perfiles Voigt o pseudo-Voigt, respectivamente), la anchura sería una función más compleja.

Por ello, en primer lugar, se han ajustado todos los picos del difractograma a una función Lorentziana de forma individual con el objetivo de obtener sus anchuras a media altura (FWHM) y las posiciones de los máximos. Además, se han corregido las anchuras de los picos teniendo en cuenta la contribución instrumental. Este es el procedimiento utilizado habitualmente. Una vez aplicado este método y obtenido el tamaño aparente de la nanopartícula, se ha estudiado cómo afectan al tamaño resultante diferentes factores del análisis, como la función que modeliza el pico y la línea del fondo.

En la Tab.2 se recogen los valores de las anchuras obtenidas mediante el ajuste a una función Lorentziana para los 20 picos más intensos. La anchura total de los picos de difracción β_t , corresponde a la suma de las contribuciones de la muestra β e instrumental β_i . La anchura total la contribución instrumental β_i , se ha obtenido aplicando la Ec.(4) para los parámetros de Cagliotti proporcionados por el ajuste de una muestra patrón de LaB_6 para una configuración experimental estándar (ver Tab.1) del difractómetro D8.

Pico	$\theta / ^\circ$	β_t / rad	β_i / rad	β / rad
1	15,23	0,01201	0,00104	0,01097
2	17,92	0,01271	0,00104	0,01167
3	21,76	0,01281	0,00106	0,01175
4	27,00	0,01492	0,00109	0,01383
5	28,76	0,01403	0,00110	0,01293
6	31,58	0,01541	0,00113	0,01428
9	37,38	0,02221	0,00121	0,02100
12	45,28	0,02278	0,00138	0,02140
16	53,20	0,02611	0,00165	0,02446
19	61,84	0,03646	0,00217	0,03429
20	64,85	0,03439	0,00244	0,03195

Tabla 2: Resultados del ajuste de los picos de difracción de Fe_3O_4 : posiciones del máximo θ , anchura a media altura β_t , anchura instrumental β_i de cada máximo de difracción y la anchura β correspondiente a la contribución de la muestra de Fe_3O_4 .

Con los datos ajustados se ha representado el producto de la anchura por el coseno del ángulo ($\beta \cos \theta$) frente al seno del ángulo ($\sin \theta$), Ec.(10), conocida como gráfica de W-H o W-H plot. La representación se ha realizado para los 20 picos disponibles (Fig.15a) y para los 5 picos que presentan la mejor relación señal/ruido. A partir de estas gráficas se observa un comportamiento lineal ascendente (pendiente positiva), lo que implica presencia de defectos (tensiones). Además, la recta de ajuste no pasa por el origen, lo que indica un efecto de tamaño significativo (nanopartículas). Finalmente, se ha estimado el tamaño aparente L de la partícula con la ordenada en el origen y la tensión ε con la pendiente.

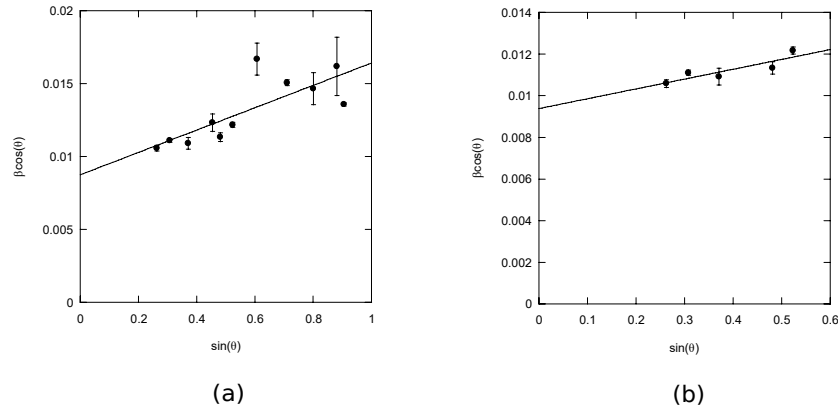


Figura 15: Gráfica Williamson-Hall para un ajuste a 5 picos (a) cuya ecuación es $\beta \cos \theta = (0,0088 \pm 0,0012) + (0,008 \pm 0,002) \cdot \sin \theta$ (b) cuya ecuación es $\beta \cos \theta = (0,0094 \pm 0,0006) + (0,0047 \pm 0,0015) \cdot \sin \theta$; y para todos los puntos.

Los valores obtenidos para ambas representaciones son:

$$L_a = \frac{0,94 \cdot 1,5418 \text{ \AA}}{0,0088} = 17 \pm 2 \text{ nm}; \quad L_b = \frac{0,94 \cdot 1,5418 \text{ \AA}}{0,0094} = 15,4 \pm 1,0 \text{ nm}$$

Se puede observar que la dispersión de puntos es considerable. Este hecho sucede frecuentemente en las representaciones W-H de todo tipo de materiales, probablemente debido a efectos físicos de la muestra,

o de forma equivalente, a la simplicidad del modelo. Por otro lado, la dispersión se reduce cuando se toman los picos más intensos (Fig.15b) aunque no de forma muy significativa. En cualquier caso, los tamaños L_a y L_b son iguales dentro del error experimental (1 – 2 nm).

Por otro lado, tal y como se mencionó en el anterior capítulo, la constante de Scherrer, K , varía en función de distintos parámetros como son la forma del cristalito y el método utilizado para calcular el tamaño. Debido a esta complejidad, se suele tomar como valor de la constante K la unidad, aunque también se utiliza frecuentemente valores cercanos a la unidad (como $K = 0,9$) a pesar de que generalmente la forma del cristalito suele ser desconocida. Dado que la muestra tiene una simetría cúbica y los granos que la componen son aproximadamente esféricos (se ha tomado $K = 0,94$) [11]. No obstante, se han comparado los resultados del tamaño medio de las nanopartículas obtenidos con la ordenada en el origen de cada recta, para distintos valores de la constante de Scherrer.

K	L_a / nm	L_b / nm
1	18 ± 2	$16,4 \pm 1,1$
0,94	17 ± 2	$15,4 \pm 1,0$
0,9	$16,2 \pm 1,8$	$14,8 \pm 1,0$

Tabla 3: Resultados del tamaño aparente L de las nanopartículas de Fe_3O_4 para distintos valores de la constante K de Scherrer.

En la Tab.3, se recogen el tamaño estimado para tres valores de la constante de Scherrer diferentes. Se puede observar que para los valores del tamaño, entran dentro del intervalo del error (son compatibles). No obstante, la variación máxima es $\Delta = 10,8\%$ para los valores $K = 1$ y $K = 0,9$.

Por otra parte la tensión, calculada con la pendiente de la recta, varía también en función del número de puntos utilizados en el análisis (ver Fig.15). En este caso, los valores son pequeños, pero la diferencia entre ambos alcanza el 50 %.

$$\varepsilon_a = \frac{0,0047}{4} = 0,0012 \pm 0,0004; \quad \varepsilon_b = \frac{0,008}{4} = 0,0020 \pm 0,0005$$

El método de W-H implica una forma de pico lorentziana, por la suma de las contribuciones de anchura. Sin embargo, el carácter de los picos de difracción rara vez es puramente lorentziano. Por ello, se ha analizado el efecto del cambio de la forma de perfil sobre el tamaño calculado tomando como forma de pico Gaussiana (además de Lorentziana).

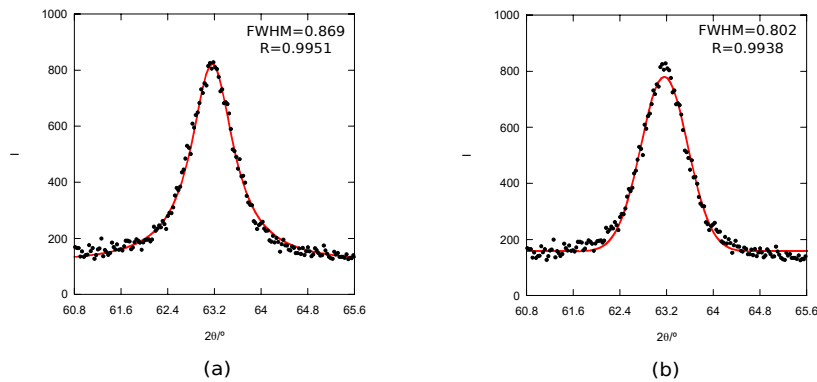


Figura 16: Ajuste a una función Gaussiana (a) y Lorentziana (b) de un pico (044), centrado en $2\theta = 63,164^\circ$ para una muestra de Fe_3O_4 .

En la figura 16 se incluye se puede comprobar el ajuste de cada función para un mismo pico de difracción $2\theta_{(044)} = 63,164^\circ$. La función Gaussiana proporciona un valor de R menor que para la función Lorentziana (peor calidad), lo que indica que un mayor carácter Lorentziano. Además, cada función da como resultado distintos valores de la anchura, $\beta_G = 0,802^\circ$ para la función Gaussiana y $\beta_L = 0,869^\circ$ para la función Lorentziana. Esto conlleva una variación en el tamaño estimado:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \implies \frac{L_G}{L_L} = \frac{\beta_L}{\beta_G} = 1,0835$$

La variación en tamaño calculado es notable, siendo la variación relativa $\Delta = 8,35\%$, lo que implica que para este pico del difractograma considerar una función Lorentziana o Gaussiana es una importante contribución al error en el tamaño. Un carácter intermedio (función Voigt o pseudo-Voigt) implicaría un error relativo menor. Otro factor que puede afectar de forma significativa al resultado del método es la función de referencia para modelar el fondo. En la Fig.17 se muestra el análisis de 3 ajustes distintos para el mismo pico de difracción, donde se obtenido las anchuras: $\beta_a = 1,098^\circ$, $\beta_b = 0,956^\circ$ y $\beta_c = 0,869^\circ$ en base a una función Lorentziana. En estos 3 ajustes, se han incluido distintas líneas de fondo descritas por funciones constantes ($I_0 = \text{cte}$).

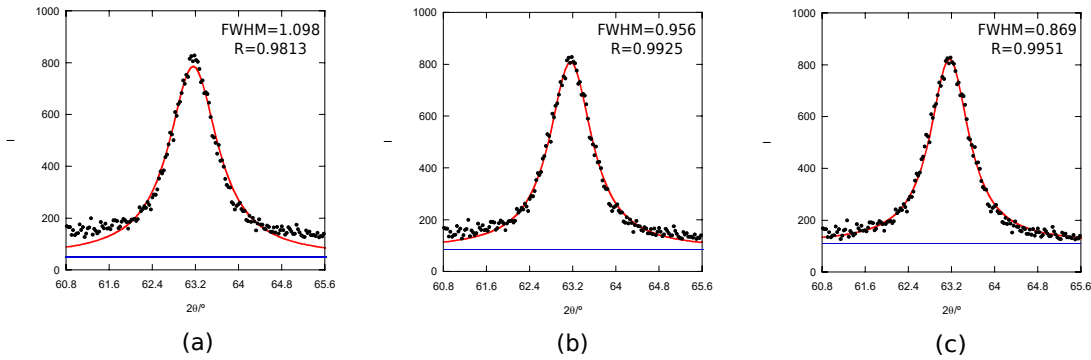


Figura 17: Ajuste de un mismo pico a una función para una muestra de Fe_3O_4 . El pico, centrado en $2\theta = 63,164^\circ$, se ha ajustado a una función Lorentziana para distintos fondos: $I_0 = 50$ (a), $I_0 = 85$ (b) y $I_0 = 110,07$ (c).

De nuevo, se comprueba que hay una variación significativa en la anchura, y por tanto, implica una variación en el tamaño estimado. Dado que el fondo (c) es el que corresponde al mejor ajuste (indicado por el valor de R), se comparan los otros ajustes respecto a este:

$$\frac{L_c}{L_a} = \frac{\beta_a}{\beta_c} = 1,2635; \quad \frac{L_c}{L_b} = \frac{\beta_b}{\beta_c} = 1,1001$$

Las variaciones relativas serían $\Delta_{L_c/L_a} = 26,35\%$ y $\Delta_{L_c/L_b} = 10,01\%$. Además en este estudio se ha realizado el ajuste del fondo con una función constante. Sin embargo, la diferencia puede ser mayor para funciones polinómicas de distinto grado. Además, se han observado diferencias entre el análisis efectuado través de distintos programas de ajuste, originados probablemente por el tratamiento del fondo, y posiblemente del algoritmo de minimización.

Por tanto, es posible encontrar diferencias de tamaño entre el análisis realizado por diferentes personas y/o diferentes programas para este método. Finalmente, el tamaño estimado por este método en el trabajo tomado como referencia [19] fue $L = 15,7 \pm 0,7$ nm a partir de 5 picos.

3.2.2. Método Double-Voigt

En segundo lugar, se ha aplicado el modelo de Double-Voigt que parte de la contribución de tamaño de Scherrer, Ec.(7), y de tensiones efectivas (ε), pero considera una doble contribución Voigt en lugar de la Lorentziana. Con la ayuda del programa TOPAS, estas contribuciones pueden ser ajustadas de forma independiente con funciones Gaussianas y Lorentzianas (mezclando el carácter si se desea). El programa, realiza la convolución de todas las contribuciones de la muestra $f(2\theta)$ e instrumental para describir la línea de perfil $h(2\theta)$.

Para aplicar el método, se ha ajustado el difractograma mediante el método Rietveld con el que se ha determinado también la estructura cristalina. Además, se ha realizado el refinamiento Pawley, que proporciona generalmente mejores ajustes del patrón que el refinamiento Rietveld. La diferencia fundamental entre estos métodos es que en Rietveld se refina la celda unidad (las posiciones) y las posiciones atómicas (intensidades); mientras que en Pawley también varían las posiciones, tomando de forma aleatoria las intensidades. Los parámetros comunes para ambos refinamientos son el fondo, el error cero, la forma de pico, etc.

En las figuras 18 y 19 se muestran los resultados del mejor ajuste para los métodos Rietveld y Pawley de la muestra de Fe_3O_4 nanométrica. Además, los resultados del refinamiento de la estructura cristalina se incluyen en la Tab.20. Se han refinado: el parámetro de malla a refinado para la muestra de Fe_3O_4 y las posiciones atómicas x, y, z de los átomos de este compuesto.

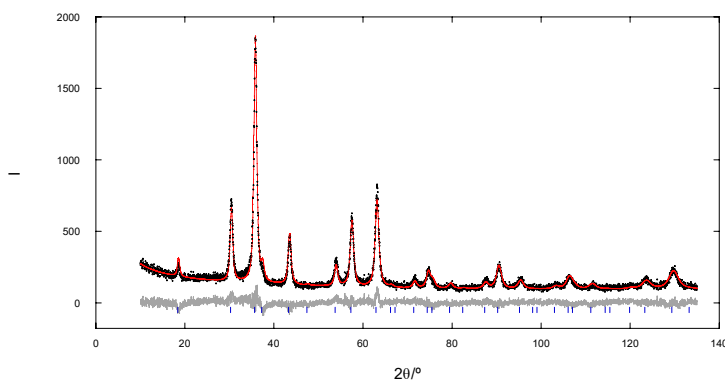


Figura 18: Refinamiento Rietveld para la muestra Fe_3O_4 aplicando el método FPA.

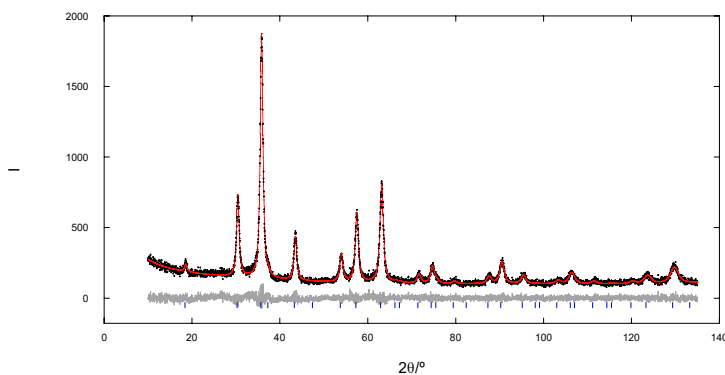


Figura 19: Refinamiento Pawley para la muestra Fe_3O_4 aplicando el método FPA.

Parámetro de malla/ Å	Posiciones atómicas/ Å
$a=8,3485\pm0,0007$	Fe ²⁺ : x,y,z=0 Fe ³⁺ : x,y,z=0,625 O: x,y,z=0,379

Tabla 4: Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de la muestra Fe₃O₄.

Para poder aplicar el modelo de Double-Voigt con TOPAS hay que conocer previamente la función instrumental $g(2\theta)$, que puede ser obtenida mediante una muestra “estándar” o utilizando el método FPA, tal y como se ha descrito en el apartado 4.1. Es interesante conocer el papel del método de obtención de la función instrumental en la determinación del tamaño. Las diferencias se harán más evidentes cuando la contribución efectiva sea mayor, esto es, para tamaños de cristalito grandes. Además, en el análisis se ha considerado para el tamaño y el strain las componentes Lorentziana y Gaussiana simultáneamente.

Refinamiento	$L_{Vol} - IB$ / nm	$L_{Vol} - FWHM$ / nm	ε
Rietveld	$12,2\pm0,5$	$14,7\pm0,6$	$0,0010\pm0,0007$
Pawley	$10,6\pm0,4$	$13,6\pm0,5$	$0,00142\pm0,00006$

Tabla 5: Resultados de la anchura integral $L_{Vol} - IB$, la anchura a media altura $L_{Vol} - FWHM$ y de la tensión ε aplicando FPA para la muestra de Fe₃O₄.

En la Tab.5, se registran los tamaños y tensiones operando con la anchura integral ($L_{Vol} - IB$), la cual no depende de la forma del pico debido a que es calculada a partir de toda la integral, y con las anchuras directas ($L_{Vol} - FWHM$) que dependen de la forma de pico (sería equivalente al método clásico, W-H o similar). Al comparar los tamaños obtenidos por los refinamientos se comprueba que no son exactamente compatibles (los valores no solapan dentro del error). No obstante, el error relativo de la diferencia es inferior al 5 %, siendo menor para el ajuste Rietveld.

Además, el valor del tamaño varía con el método utilizado para caracterizar la función instrumental. Los resultados de este análisis se muestra en la Tab.6. Los tamaños obtenidos son consistentes para la muestra de Fe₃O₄, lo que garantiza la utilización del método FPA para determinación de la función instrumental (el procedimiento usado más frecuentemente es el del estándar). Finalmente se observa que la utilización de la anchura integral (integral breadth) proporciona tamaños menores que la anchura a media altura (FWHM), que son equivalentes a los resultados del W-H. No obstante, en este rango de tamaños la diferencia entre ambos no es muy alta. Además, los resultados del IB deberían ser similares a los proporcionados por métodos más precisos, basados en la deconvolución (Warren-Averbach).

Muestra	$L_{Vol} - IB$ / nm	$L_{Vol} - FWHM$ / nm	ε
Fe ₃ O ₄ (LaB ₆)	$12,2\pm0,6$	$14,8\pm0,7$	$0,00120\pm0,00004$
Fe ₃ O ₄ (FPA)	$12,1\pm0,6$	$14,6\pm0,6$	$0,0010\pm0,0007$

Tabla 6: Resultados de la anchura integral $L_{Vol} - IB$ y anchura a media altura $L_{Vol} - FWHM$ y de la tensión ε aplicando el refinamiento Rietveld para la muestra de Fe₃O₄.

3.2.3. Método de Warren-Averbach

Otro método llevado a cabo en este análisis de Fe_3O_4 , es el de Warren-Averbach, basado en la deconvolución de transformadas de Fourier para la determinación del perfil de línea del pico de difracción. De esta forma, se obtiene como resultado de la deconvolución que los coeficientes de Fourier $A(L)$ de un perfil de línea son el producto del coeficiente de tamaño y del coeficiente de tensión descrito como $A(L) = A^{\text{size}}(L) \cdot A^{\text{strain}}(s, L)$. Tanto la transformada de Fourier como la deconvolución, han sido realizadas mediante el programa FOURYA, que además permite restar la contribución instrumental mediante una muestra, estándar, de la misma composición química que la muestra nanométrica. Dado que en este caso no se dispone de una muestra sin efectos de tamaño, se ha calculado la contribución con el método FPA y la estructura del Fe_3O_4 ya publicada, simulando de esta forma el difractograma estándar (véase Fig.20). Además, este programa permite ver directamente las transformaciones real, imaginaria y de módulo a medida que se varían una serie de parámetros, como la escala, la función de fondo en el dominio 2θ , etc [20].

Para aplicar este método, es necesario escoger dos o más picos que correspondan a la misma familia de planos como por ejemplo: (010) y (020), que forman parte de una misma familia cuyos índices de Miller son $(0k0)$. Para la muestra de Fe_3O_4 , se han utilizado las reflexiones correspondientes a los índices (022) y (044). A pesar de que existían otras familias de planos, incluso con más reflexiones, no se han podido analizar estos picos debido a que hay más de una familia de planos para una misma reflexión. Por ejemplo en las reflexiones $2\theta_{111} = 18,41^\circ$, $2\theta_{222} = 37,31^\circ$ y $2\theta_{333} = 57,35^\circ$, pertenecientes a la familia (hkl) con $h = k = l$, se producen solapamientos en $2\theta_{222}$ y $2\theta_{333}$ de tal forma que se obtiene dos familias de planos para una reflexión, lo cual supone un problema importante para la obtención de los coeficientes. Además, es necesario que los picos usados estén aislados, es decir, no tengan otras reflexiones cercanas, ya que contaminarían las colas del picos, afectando considerablemente a la obtención de fiables coeficientes.

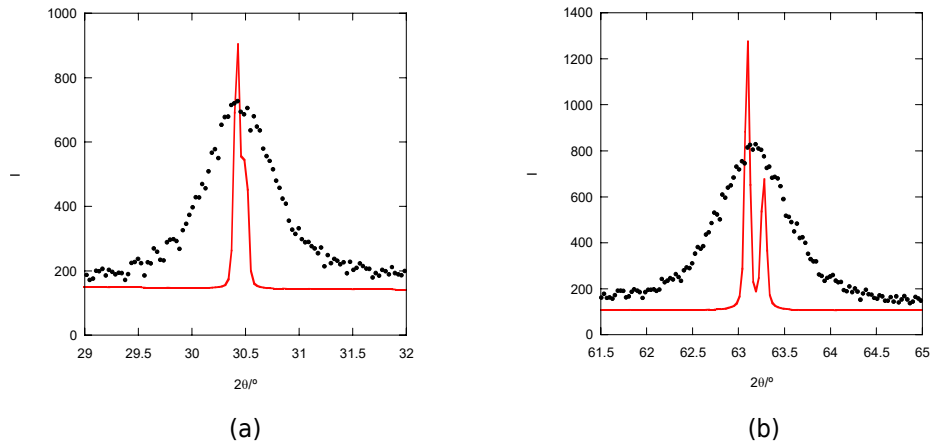


Figura 20: Representación gráfica de las reflexiones $2\theta_{022} = 30,26^\circ$ y $2\theta_{044} = 62,88^\circ$. En ambas figuras se muestra el perfil experimental por un conjunto de puntos y el pico de difracción estándar (sin efectos de tamaño o tensión) simulado como una línea fina roja.

En la Fig.20 se muestran los picos de la familia $(0kl)$ con la contribución instrumental obtenida de TOPAS (FPA). Una vez realizada la deconvolución, se obtiene la parte real de la transformada de Fourier para cada uno de los picos mostrados en la Fig.20. En la Fig.21 se muestran los coeficientes de Fourier $A(L)$ en función de la distancia L (espacio real) para cada uno de los picos. El objetivo de determinar

la parte real de la transformada de los picos de difracción es separar las contribuciones de tamaño y de strain ($A^{\text{size}}(L)$, $A^{\text{strain}}(s, L)$) mediante la Ec.(16):

$$\ln A(L, s) = \ln A^{\text{size}}(L) - 2\pi^2 s^2 L^2 \langle \varepsilon^2 \rangle$$

Para aplicar el método, se toman pares de valores L , $A(L)$ de la gráfica 21 para cada uno de las reflexiones analizadas ($2\theta_{022} = 30,26^\circ$ y $2\theta_{044} = 62,88^\circ$). De esta forma, representando el logaritmo de los coeficientes de Fourier $A(L)$ obtenidos frente al cuadrado de la variable en el espacio recíproco ($s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$), se obtiene la denominada gráfica Warren-Averbach (ver Fig.21b).

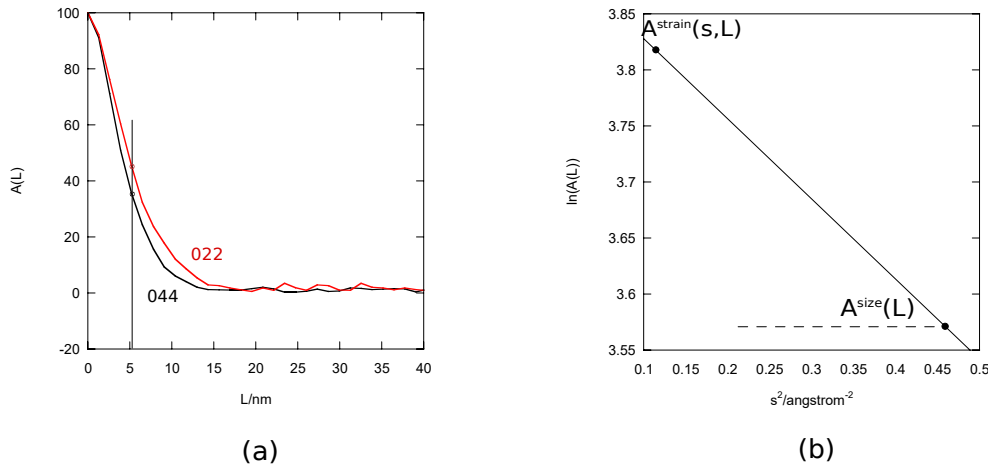


Figura 21: (a) Parte real de la transformada de Fourier para cada reflexión. (b) Gráfica de Warren-Averbach para 2 reflexiones de Fe_3O_4 . La ecuación de la recta es: $\ln(A(L)) = 3,8995 - 0,71545 \cdot s^2$.

De esta representación se puede obtener un coeficiente de tamaño $A^{\text{size}}(L)$ y un coeficiente de tensión $A^{\text{strain}}(s, L)$. Así para el caso representado en la figura 21(b) ($L = 5,21 \text{ nm}$) se obtendrían los siguientes valores del coeficiente de tamaño y del valor medio de la tensión $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ a partir de la ordenada en el origen y la pendiente, respectivamente:

$$A^{\text{size}}(L) = \exp(3,8995) = 49,38; \quad \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{1}{\pi L} \sqrt{\frac{0,71545}{2}} = 0,00366$$

Aplicando este procedimiento para varios valores de la distancia L , se obtienen los valores del coeficiente de tamaño en función de L que finalmente será utilizado para estimar el tamaño de la partícula promediado en superficie (ver Fig.22). En la Tab.7 se muestran todos los valores del coeficiente de tamaño $A^{\text{size}}(L)$ y del valor medio de la tensión $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ obtenidos a partir de la Fig.21(a) aplicando este procedimiento.

$\ln(A^{\text{size}}(L))$	$A^{\text{size}}(L)$	L/nm	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$
4,53	92,55	1,30	0,00307
4,36	77,98	2,60	0,00383
4,16	63,94	3,91	0,00405
3,90	49,38	5,21	0,00366
3,57	35,66	6,51	0,00314
3,31	27,40	7,81	0,00394
3,01	22,09	9,12	0,00338
2,72	15,16	10,42	0,00304
2,40	11,01	11,72	0,00282
2,00	7,41	13,02	0,00286
1,37	3,95	14,32	0,00223
1,25	3,51	15,62	0,00251
1,28	3,59	24,40	0,00165
1,46	4,33	28,65	0,00216

Tabla 7: Resultados experimentales del coeficiente de tamaño $A^{\text{size}}(L)$ obtenido para cada valor de la distancia L . Además, se han incluido los valores de la tensión obtenidos a partir de la pendiente de Fig.21 y aplicando la Ec.(17).

A partir de los datos de la tabla 7 se obtiene el valor medio de la tensión con su desviación estándar [21]: $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 0,0031 \pm 0,0007$. Finalmente se representa el coeficiente de tamaño de Fourier frente a la distancia L con el objetivo de hacer una extrapolación lineal para determinar el tamaño del grano promediado en superficie $\langle D \rangle_s$. Hay que tener en cuenta que cuantos más valores del coeficiente de tamaño obtengamos, mejor descrita estará la curva $A_s(L)$ con la que se estimará $\langle D \rangle_s$, Ec.(18), que es el corte con el eje x.

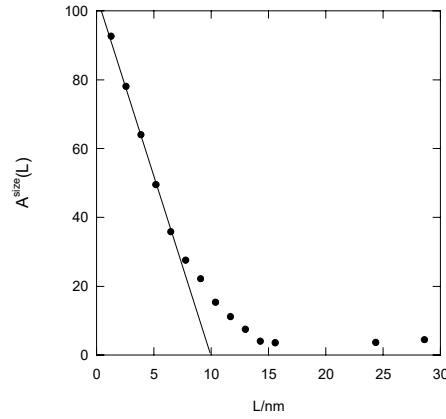


Figura 22: Representación del coeficiente de tamaño de Fourier frente a la distancia L para la muestra de Fe_3O_4 .

Dependiendo del número de puntos para definir la parte lineal de $A^{\text{size}}(L)$ se pueden obtener valores del tamaño $\langle D \rangle_s$ considerablemente diferentes. De esta forma, si se consideran 5 o 6 puntos de la curva, se obtendría:

$$\langle D_s \rangle_5 = 9,74 \pm 0,08 \text{ nm}; \quad \langle D_s \rangle_6 = 10,2 \pm 0,6 \text{ nm}$$

Este problema es incoherente al método y constituye una fuente importante de error.

3.2.4. Método $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$

Finalmente se ha implementado el método desarrollado por Pielaszek y colaboradores [14], basado en una extensión de la fórmula de Scherrer que se fundamenta en la obtención de la medida de dos anchuras de un pico de difracción del difractograma obtenido. De esta forma, estableciendo una relación entre estas dos anchuras, se determina el tamaño de grano promedio y la dispersión de tamaños, Ec.(12). Para este análisis se ha elaborado un código informático (véase en la sección *Anexo*) que calcula la anchura del pico a $1/5$ y $4/5$ de la intensidad máxima al introducir los parámetros característicos de la curva que ajusta al pico de difracción experimental. Finalmente a partir de estos valores, se obtiene el tamaño de grano promedio $\langle R \rangle$ y la dispersión de tamaños σ .

Para aplicar este método (denominado $FW_{\frac{1}{5}}/\frac{4}{5}M$), es necesario ajustar previamente los datos experimentales con una curva analítica. Por esta razón, al igual que en el método de Williamson-Hall, la función de la curva analítica es crucial para conseguir un buen ajuste y los resultados dependerán en mayor o menor medida de la función utilizada. En el artículo original de Pielaszek donde se describe teóricamente el método [14] utiliza como curva analítica la función original PearsonVII:

$$P(q, a_0, a_1, a_2, a_3) = \frac{a_0}{[1 + 4((q - a_1)/a_2)^2(2^{1/a_3} - 1)]^{a_3}},$$

donde $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ es el vector de scatterig, a_0 es la intensidad de línea, a_1 es la posición de línea, a_2 y a_3 son los anchos de línea. A partir de la anterior expresión se puede obtener las ecuaciones correspondientes al ancho de la curva PearsonVII a $1/5$ y $4/5$ de máximo:

$$FW_{\frac{1}{5}}M = 2 \frac{a_2 \sqrt{-1 + 5^{1/a_3}}}{-4 + 2^{2+1/a_3}}; \quad FW_{\frac{4}{5}}M = 2 \frac{a_2 \sqrt{-1 + (5/4)^{1/a_3}}}{-4 + 2^{2+1/a_3}}$$

En la Fig.23 se muestra el ajuste de los datos experimentales de un pico del difracograma situado a $2\theta_{044} = 63,164^\circ$ mediante el uso de esta función. También se ha empleado a modo de comparación el ajuste a una Lorentziana. Para ajustar esta reflexión a la función de PearsonVII, basándonos en su definición, se ha representado los datos experimentales frente al vector de scattering q . No obstante, se observa que el ajuste es ligeramente mejor (R mayor) en el caso de la función PearsonVII.

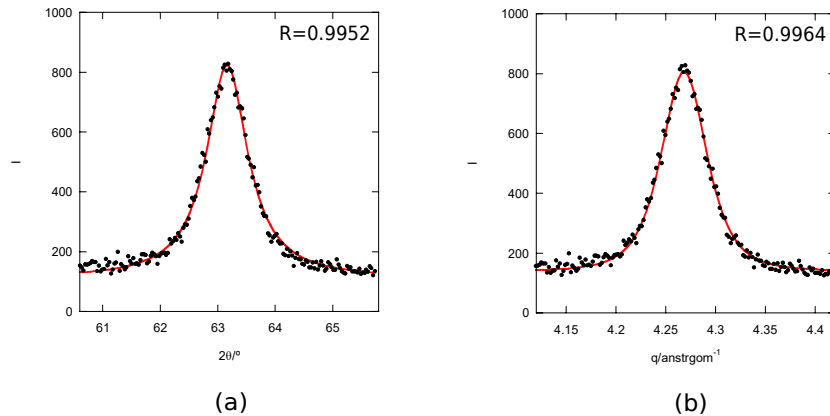


Figura 23: Ajuste de un mismo pico para una muestra de Fe_3O_4 a 2 funciones: (a) Lorentziana y (b) PearsonVII.

Los parámetros que definen cada una de las funciones mostradas en la Fig.23, han sido introducido en los códigos adjuntados en la sección de *Anexo*. De esta forma, se han obtenido las anchuras $FW_{\frac{1}{5}}M$

y $FW_{\frac{4}{5}}M$, para poder aplicar la Ec.(12), con la que estima el tamaño de grano promedio $\langle R \rangle$ y la dispersión σ de la distribución del tamaño de grano. Los resultados se recogen en la Tab.8

Función	$FW_{\frac{1}{5}}M / \text{\AA}^{-1}$	$FW_{\frac{4}{5}}M / \text{\AA}^{-1}$	$\langle R \rangle / \text{nm}$	σ / nm
PearsonVII	0,0925	0,0287	12	5
Lorentziana	0,1050	0,0261	10	7

Tabla 8: Resultados del tamaño de grano promedio $\langle R \rangle$ y la dispersión de la distribución de tamaño de grano σ calculados a partir de los anchos de la curva a $1/5$ y $4/5$ de máximo y para dos ajustes distintos.

En la tab.8, se puede observar que el tamaño es similar y la dispersión ligeramente superior en el caso de la función Lorentziana, probablemente por el peor ajuste de los datos.

Otro aspecto a evaluar es el efecto de los picos (hkl) considerados sobre el tamaño de grano estimado. Así, se han analizado otros dos picos del difractograma situados $2\theta_{422} = 53,79^\circ$ y $2\theta_{044} = 62,98^\circ$. El pico $2\theta_{422}$, presenta un valor menor de R debido a que existe una mayor dispersión de puntos experimentales (ver Fig.24).

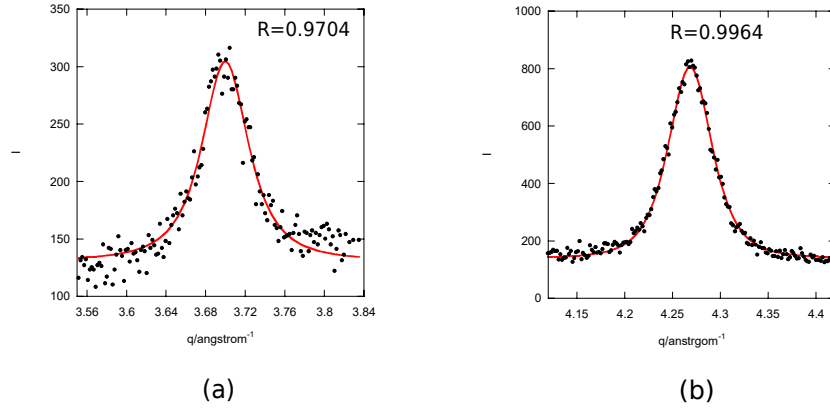


Figura 24: Ajuste a una función Lorentziana para una muestra de Fe_3O_4 de tres picos situados en $2\theta_{422} = 53,79^\circ$ (a) y $2\theta_{044} = 62,98^\circ$ (b).

De nuevo, se introducen los parámetros de los 3 ajustes (Fig.24) que definen la función PearsonVII en el código para obtener las anchuras a $FW_{\frac{1}{5}}M$ y $FW_{\frac{4}{5}}M$ y con ellas el tamaño de grano promedio y la dispersión de la distribución de tamaño de grano. En la Tab.9, se han incluido los valores del tamaño y la dispersión para dos reflexiones distintas. Los valores son compatibles y consistentes. Sin embargo, hay que señalar que podría esperar obtener un valor σ superior para la reflexión (422) debido a la calidad de los datos (hay un nivel de ruido superior).

$2\theta / ^\circ$	$q / \text{\AA}^{-1}$	$FW_{\frac{1}{5}}M / \text{\AA}^{-1}$	$FW_{\frac{4}{5}}M / \text{\AA}^{-1}$	$\langle R \rangle / \text{nm}$	σ / nm
53,99	3,687	0,0925	0,0287	11	5
63,16	4,257	0,1017	0,0288	12	5

Tabla 9: Resultados del tamaño de grano promedio $\langle R \rangle$ y de la dispersión de la distribución de tamaño de grano σ calculados a partir de los anchos de la curva a $1/5$ y $4/5$ de máximo para 3 reflexiones del difractograma.

Tanto el tamaño de grano promedio como la dispersión de la distribución de tamaño de grano, son variables suficientes para dibujar la curva de distribución de tamaños de grano ("Grain Size Distribution", GSD), la cual ofrece más información que el tamaño medio obtenido en los métodos anteriores. En la Tab.10 se recogen los parámetros de la distribución: $R_0 = \sigma^2/\langle R \rangle$, $m = \langle R \rangle^2/\sigma^2 - 1$ y $\Gamma(m + 1)$ (función Gamma de Euler) que facilita la representación.

R_0/nm	m	$\Gamma(m + 1)$
4.9	1.041	1.0180

Tabla 10: Resultados de las variables R_0 , m y de la función Gamma de Euler $\Gamma(m + 1)$ para la reflexión $2\theta_{422} = 63,16^\circ$ de la muestra de Fe_3O_4 .

En la figura 25 se representa la distribución obtenida para la reflexión (422) con los datos de la Tab.10.

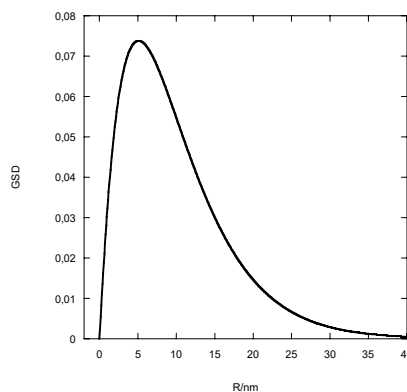


Figura 25: Distribución gamma de tamaño de grano para la muestra de Fe_3O_4 .

3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

Los resultados proporcionados por estos basados en difracción de rayos X se han podido comparar con los resultados proporcionados por la microscopía TEM. El conteo de partículas permite obtener también la distribución de tamaños por la muestra de Fe_3O_4 ¹. El tamaño medio obtenido es: $\langle D \rangle = 9,92 \text{ nm}$ con una desviación estándar $\sigma = 2,52 \text{ nm}$. Se observa que el resultado está en consonancia con los métodos aplicados anteriormente.

3.3. Muestra CuO

El óxido de cobre (II), CuO, es un compuesto químico que se utiliza como pigmento y en bacterias. Cristaliza en el sistema monoclinico, donde cada átomo de cobre está coordinado por 4 átomos de oxígeno. El grupo espacial es C2/c, con parámetros de red: $a = 4,67 \text{ \AA}$, $b = 3,43 \text{ \AA}$, $c = 5,12 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99,53^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ (ver sección Anexo). Se han medido nanopartículas de CuO de tamaño inferior a 20 nm. Debido a las peculiaridades estructurales (baja simetría y posibles defectos) se ha empleado un sistema exigente para probar los diferentes modelos de tamaño.

¹Datos proporcionados por Fernando Aguado y R. Valiente

En primer lugar, se ha realizado un refinamiento tipo Rietveld para obtener la estructura cristalina y ver el grado de acuerdo que se puede obtener con los patrones medidos. En la Tab.11 y la Fig.26 se muestran los resultados del refinamiento. Se puede observar un buen grado de acuerdo con el ajuste. No obstante, se observa una pequeña diferencia en el pico (111) en torno a $2\theta = 40^\circ$ que puede deberse a defectos estructurales o a la presencia de otras fases no cristalinas (amorfas). En cualquier caso, el resultado indica que es factible la aplicación de los modelos de tamaño, por el buen grado de acuerdo que se obtiene del ajuste del patrón.

Pámetros de malla/ Å	Posiciones atómicas Cu/ Å	Posiciones atómicas O/ Å
a=4,6839±0,0005	x=0,25	x=0
b=3,4342±0,0004	y=0,25	y=0,42
c=5,1267±0,0006	z=0	z=0,25

Tabla 11: Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de la muestra de CuO.

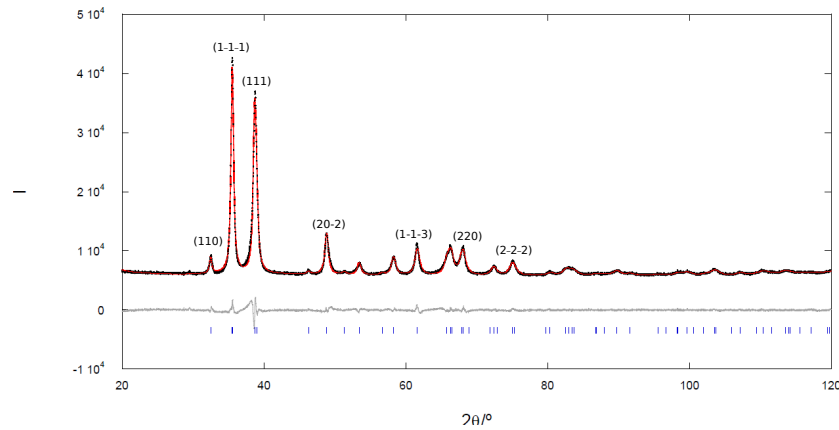


Figura 26: Refinamiento Rietveld para la muestra de CuO.

3.3.1. Método Double-Voigt

Al realizar el estudio de tamaño de partícula de esta muestra se observa que posee un tamaño similar al de Fe_3O_4 , pero presenta una fuerte correlación entre la contribución de strain y de tamaño, lo cual afecta a la fiabilidad de los resultados. Así, en los modelos de tamaño/strain aplicados se ha detectado una fuerte correlación entre los parámetros asociados cuando ambas componentes, Lorentziana y Gaussiana se consideran simultáneamente. En la Tab.12 se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de tamaño y tensión con la anchura integral $L_{Vol} - IB$ y la anchura a media altura $L_{Vol} - FWHM$, en función de las componentes (Lorentziana y Gaussiana denominadas como Strain G y Strain L). No se ha considera la componente Gaussiana para el tamaño, ya que se obtienen resultados del tamaño 4 veces superiores (del orden de 100 nm).

Términos	$L_{Vol} - IB / \text{nm}$	$L_{Vol} - FWHM / \text{nm}$	ε
Cry Size L	$12,51 \pm 0,08$	$17,49 \pm 0,11$	$0,00190 \pm 0,00003$
Cry Size L+ Strain G	$15,08 \pm 0,13$	$21,08 \pm 0,19$	$0,00136 \pm 0,00003$
Cry Size L+ Strain L	40 ± 4	57 ± 5	$0,00187 \pm 0,00009$
Cry Size L+ Strain G + Strain L	41 ± 4	57 ± 6	$0,0021 \pm 0,0001$

Tabla 12: Resultados experimentales de la anchura integral $L_{Vol} - IB$ y anchura a media altura $L_{Vol} - FWHM$ y de la tensión ε aplicando el refinamiento Rietveld para la muestra de CuO.

La calidad del indexado de los ajustes realizados (Tab.12), se ha comparado el factor residual R_{wp} , Ec.(20), el cual no presenta una gran variación (cercano a $R_{wp} = 3,2$ en todos los casos). Los resultados del análisis muestran una enorme correlación entre las contribuciones Gaussiana y Lorentziana para tamaño y strain a pesar de contar con datos de calidad y con un buen número de picos para el análisis. Los resultados de tamaño están entre $12 - 57 \text{ nm}$, con errores que aumentan con el número de contribuciones consideradas (correlación entre ellas). El método de W-H clásico proporcionaría un tamaño de $57 \pm 5 \text{ nm}$ con un parámetro de strain elevado de $\varepsilon = 0,00187 \pm 0,00009$.

Por ello, estos métodos no parecen adecuados para la correcta obtención del tamaño. De la misma forma, es previsible que el método Pielszek tampoco sea efectivo. Por ello, se ha aplicado también el método de deconvolución (Warren-Averbach).

3.3.2. Método de Warren-Averbach

Para realizar el análisis de Warren-Averbach, se ha simulado la contribución instrumental con el método FPA. Al igual que en el anterior caso, la muestra se ha analizado en un rango $2\theta = [20^\circ, 120^\circ]$. Los picos pertenecientes a la misma familia escogidos en este caso aparecen en $2\theta_{110} = 32,40^\circ$ y $2\theta_{220} = 68,06^\circ$.

Como en el caso anterior, tras obtener la parte real de la transformada de Fourier, para la familia cristalográfica $(hk0)$ con $h = k$, y representar la gráfica Warren-Averbach, se estima el valor de la tensión y se obtiene la curva con la que se determina el tamaño del grano promediado en superficie (Fig.27 y Tab.13).

$\ln(A^{\text{size}}(L))$	$A^{\text{size}}(L)$	L / nm	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$
4,444	85,09	3,75	0,00409
3,636	37,94	12,3	0,00227
4,053	57,54	7,5	0,00231
3,220	25,03	15,0	0,00196
2,838	17,08	18,8	0,00172
2,421	11,26	22,5	0,00175
1,830	6,23	30,0	0,000595
1,331	3,78	33,8	0,000476
1,616	5,03	41,3	0,000235
1,456	4,29	45,0	0,000465

Tabla 13: Resultados experimentales del coeficiente de tamaño $A^{\text{size}}(L)$ obtenido y de la media cuadrática de la tensión $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ para cada valor de la distancia L para la muestra de CuO.

Para esta muestra la tensión con su error (desviación estándar) sería: $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 0,0016 \pm 0,0012$. El

error tan grande de la tensión indica un problema en el análisis probablemente de la misma naturaleza que el observado en los métodos anteriores. El coeficiente de tamaño de Fourier frente a la distancia L (Fig.27) muestra peor definida que para la muestra de Fe_3O_4 . De esta forma, en este caso, determinar la recta asociada a la extrapolación lineal es más complicado.

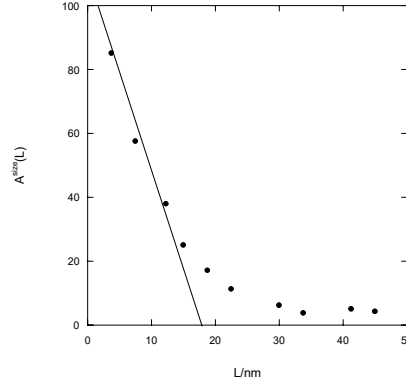


Figura 27: Representación del coeficiente de tamaño de Fourier $A^{\text{size}}(L)$ frente a la distancia L para la muestra CuO .

Se han obtenido y comparado dos rectas con los 3 y 4 primeros puntos de la curva para la extrapolación lineal. Los resultados del tamaño promedio $\langle D_s \rangle$ para ambos casos son:

$$\langle D_s \rangle = 19 \pm 5 \text{ nm}; \quad \langle D_s \rangle = 19 \pm 3 \text{ nm}$$

Este resultado no concuerda con ninguno de los supuestos analizados con el método Double-Voigt. No obstante, ya que el valor del tamaño del grano promediado en superficie suele ser inferior al tamaño promediado en volumen, podría indicar que los resultados que mejor concuerdan con el valor de $\langle D_s \rangle$ son los que corresponden a un carácter mixto Lorentziana/Gaussiana para tamaño y strain (en torno a 40 nm).

3.4. Muestra TiO_2 rutilo

El dióxido de Titanio, TiO_2 , es un compuesto polimorfo con múltiples aplicaciones, que presenta 3 fases principales: Rutilo, Anatasa y Brookita. Aunque el rutilo y la anatasa cristalizan en el sistema tetragonal, la anatasa tiene una estructura cristalina más abierta. Las nanopartículas de este compuesto, tienen entre otros usos, aplicación en cremas de protección solar por su inocuidad y absorción en el UV. Además, la fase rutilo es más estable y por tanto, menos perjudicial.

Las nanopartículas de rutilo y anatasa analizadas son reactivos comerciales que se usan para la formulación de cremas solares, con distintos tamaños de partícula, siempre por debajo de 100 nm en promedio. En primer lugar, se ha analizado la muestra de rutilo. Como en los anteriores casos los modelos de tamaño y strain (tensión) se han aplicado con el tratamiento del patrón total (WPPF.) Además, es muy importante la adecuada caracterización de sus tamaños [8].

También se ha realizado un refinamiento Rietveld de la muestra utilizando la configuración experimental del difractómetro D8 con un detector unidimensional Lynxeye (ver Fig.28). A partir de este ajuste se han obtenido los parámetros cristalográficos mostrados en la Tab.14. Se puede observar una buena calidad del refinamiento con la fase de rutilo. Además, no se observan impurezas de anatasa, lo que suele ser frecuentemente en polimorfos de este tipo.

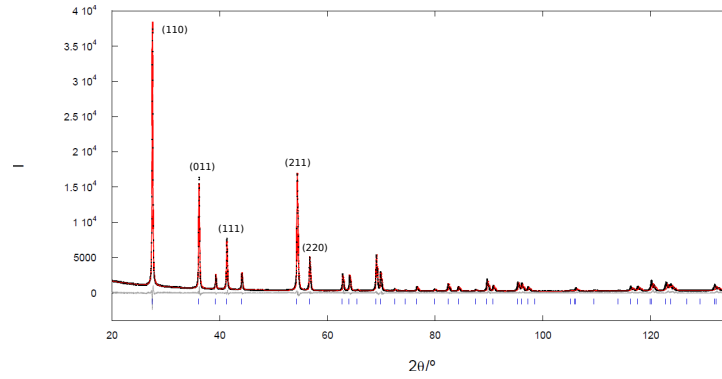


Figura 28: Refinamiento Rietveld del TiO_2 rutilo aplicando el método FPA para el detector Lynxeye.

Pámetros de malla/ Å	Posiciones atómicas Cu/ Å	Posiciones atómicas O/ Å
$a=b=4,59383 \pm 0,00004$	$x,y,z=0$	$x,y=0,3053$
$c=2,95868 \pm 0,00003$		$z=0$

Tabla 14: Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de la muestra de TiO_2 rutilo.

Un buen ajuste del perfil de los picos con funciones Voigt puede indicar que los modelos de tamaño y strain podrán ser aplicados de forma satisfactoria.

3.4.1. Método de Williamson-Hall

En este caso, la muestra es de mayor tamaño, ya que los picos de difracción son más estrechos en comparación con la muestras de Fe_3O_4 y CuO . Por tanto, la contribución instrumental será mayor (ver Tab.15) y su correcta caracterización más crítica. Además, tal y como se puede comprobar en los difractogramas (véase Fig.28 y Fig.26) esto se pone de manifiesto porque las líneas K_{α_1} y K_{α_2} están separadas, siendo esta distancia evidente a ángulos mayores (a partir de $2\theta = 56,8^\circ$). Por ello, para poder aplicar el método W-H se han considerado en el ajuste, las dos Lorentzianas correspondientes a cada reflexión.

Pico	$\theta / ^\circ$	β_t / rad	β_i / rad	β / rad
1	13,78	0,00231	0,00104	0,00127
2	18,12	0,00344	0,00104	0,00266
3	19,67	0,00278	0,00105	0,00174
4	20,69	0,00244	0,00105	0,00139
5	22,09	0,00269	0,00106	0,00164
6	27,23	0,00283	0,00109	0,00175
7	28,38	0,00281	0,00110	0,00171
8	31,45	0,00278	0,00113	0,00166
9	32,09	0,00319	0,00113	0,00205
10	34,57	0,00309	0,00116	0,00192

Tabla 15: Resultados experimentales de las posiciones θ y anchuras a media altura β de los picos de difracción del difractograma de la muestra TiO_2 utilizados para estimar el tamaño de las partículas.

En la figura 29 se representa la gráfica de W-H con los picos del compuesto TiO_2 rutilo (datos en Tab.15).

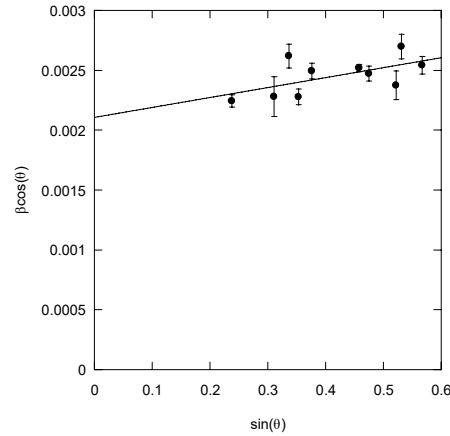


Figura 29: Representación gráfica del producto de la anchura de varios picos del TiO_2 por el $\cos \theta$ frente a $\sin \theta$. El ajuste es lineal y se representa por una recta cuya ecuación es $\beta \cos \theta = (0,0021 \pm 0,0002) + (0,0009 \pm 0,0004) \cdot \sin \theta$.

Como anteriormente se ha calculado el tamaño aparente L y la tensión ε . Dado que no se conoce la forma del grano, en este caso, se ha tomado la constante de Scherrer como $K = 1$.

$$L = \frac{1,4506 \text{ \AA}}{0,0011} = 73 \pm 7 \text{ nm} \quad \varepsilon = \frac{0,0009}{4} = 0,0002 \pm 0,0001$$

Se observa que el término de tensión no es elevado, y la dispersión de puntos no es excesiva. Sin embargo, el tamaño resultante es elevado, por encima de las especificaciones del producto. Analizando los picos de diferente tipo, cambiando la constante de Scherrer y utilizando diferentes programas (algoritmo) el problema no mejora significativamente. Por ello, se ha aplicado el método de Warren-Averbach sobre esta muestra.

3.4.2. Método Double-Voigt

A raíz de los resultados obtenidos con el método W-H, es preciso minimizar el error debido a la contribución instrumental. Por ello, se han realizado 2 medidas tomadas con distintas configuraciones instrumentales correspondientes a dos detectores distintos, uno de centelleo (0D) y otro en 1D (ver Tab.1). Las medidas obtenidas con el detector Lynxeye (1D) se han tomado en un rango más amplio $2\theta = [20^\circ, 135^\circ]$. A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a estas dos configuraciones superpuestos (ver Fig.30).

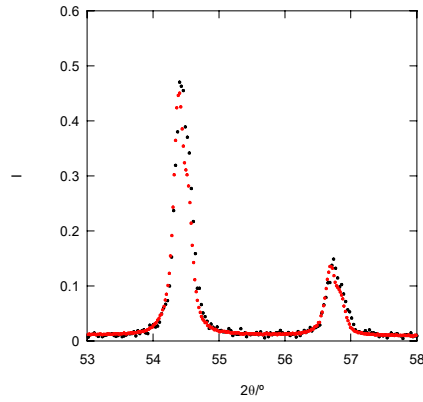


Figura 30: Fragmento del difractograma normalizado de la muestra de TiO_2 . Se muestran dos reflexiones ($2\theta = 54,46^\circ$ y $2\theta = 56,76^\circ$) obtenidas para dos configuraciones instrumentales mostradas por el color negro para el detector Lynxeye y rojo para el de centelleo.

Se puede observar que la anchura total del pico (instrumental+muestra) no varía significativamente en función del equipo ni de la configuración (rendijas). Por otro lado, al aplicar el método Double-Voigt se han utilizado tanto la aproximación del estándar de LaB_6 como el método FPA para la obtención de la función instrumental. Además, en el análisis se ha considerado para el tamaño y el strain las componentes Lorentziana y Gaussiana simultáneamente. Así se ha aplicado el método Double-Voigt con el refinamiento Rietveld y el método FPA (ver Tab.16) para el TiO_2 , en dos configuraciones instrumentales distintas. Se ha comparado los resultados del tamaño obtenidos para un mismo rango de medida, $2\theta = [20^\circ, 70^\circ]$, ver Tab.16.

Detector D8	$L_{Vol} - IB / \text{nm}$	$L_{Vol} - FWHM / \text{nm}$	ε
0D(LaB_6)	53 ± 2	60 ± 2	$0,00014 \pm 0,00007$
0D(FPA)	51 ± 2	61 ± 2	$0,00013 \pm 0,00008$
1D(FPA)	$47,0 \pm 0,7$	$58,7 \pm 0,8$	$0,0008 \pm 0,00002$

Tabla 16: Resultados experimentales de la anchura integral $L_{Vol} - IB$ y anchura a media altura $L_{Vol} - FWHM$ y de la tensión ε para la muestra de TiO_2 .

Los resultados recogidos en la Tab.16, son consistentes, mostrando el mismo orden de tamaños. Además, como era de esperar, los resultados obtenidos mediante LaB_6 y el método FPA son compatibles. Los valores del strain efectivo ε serán compatibles (dentro del error) con los del análisis W-H, pero no el valor del tamaño medio de partícula. Aunque el método equivalente a W-H aquí aplicado proporciona valores de tamaño algo superior (alrededor de 58 nm) no se acerca al resultado obtenido anteriormente. Por otra parte, se han comparado los tamaños obtenidos para dos rangos del ángulo de difracción, sin que se observen diferencias notables.

Rango 2θ	$L_{Vol} - IB / \text{nm}$	$L_{Vol} - FWHM / \text{nm}$	ε
$20^\circ - 70^\circ$	$47,0 \pm 0,7$	$58,7 \pm 0,8$	$0,00008 \pm 0,00002$
$20^\circ - 135^\circ$	$46,7 \pm 0,6$	$58,3 \pm 0,7$	$0,00006 \pm 0,00002$

Tabla 17: Resultados experimentales de la anchura integral $L_{Vol} - IB$ y anchura a media altura $L_{Vol} - FWHM$ y de la tensión ε para la muestra de TiO_2 .

3.4.3. Método de Warren-Averbach

Para el análisis de Warren-Averbach, de nuevo se ha simulado la contribución instrumental con el método FPA. Los picos pertenecientes a la misma familia escogidos en este caso serían: $2\theta_{110} = 27,57$ y $2\theta_{220} = 56,84$. Tras obtener la parte real de la transformada de Fourier para la dirección de la familia cristalográfica y representar la gráfica Warren-Averbach, se estima el valor de la tensión y se obtiene la curva con la que se determina el tamaño del grano promediado en superficie (Fig.31 y Tab.18).

$\ln(A^{\text{size}}(L))$	$A^{\text{size}}(L)$	L	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$
4,509	90,87	5,21	0,000345
4,349	77,42	10,42	0,000229
4,202	66,82	15,63	0,000496
4,016	55,49	20,83	0,000199
3,840	46,54	26,04	0,000340
3,693	40,15	31,25	0,000551
3,498	33,06	36,46	0,000411
3,307	27,30	41,67	0,000433
3,172	23,85	46,88	0,000547
3,031	20,72	52,08	0,000470
2,659	14,28	57,29	0,000262
2,095	8,13	72,92	0,000195
2,214	9,15	78,13	0,000247
1,153	3,17	93,75	0,000600
1,382	3,98	114,6	0,000402
1,544	4,68	119,8	0,000371
1,877	6,53	130,2	0,000362

Tabla 18: Resultados experimentales del coeficiente de tamaño $A^{\text{size}}(L)$ obtenido y de la media cuadrática de la tensión $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ para cada valor de la distancia L para la muestra de TiO_2 .

Para esta muestra la tensión con su error (desviación estándar) sería: $\varepsilon = 0,00037 \pm 0,00013$. Finalmente se determina el tamaño medio de cristalito, mediante el coeficiente de tamaño de Fourier frente a la distancia L (Fig.31). La extrapolación lineal proporciona: $\langle D_s \rangle = 47 \pm 2$ nm. Este valor concuerda con los resultados del método Double-Voigt en ambas configuraciones instrumentales.

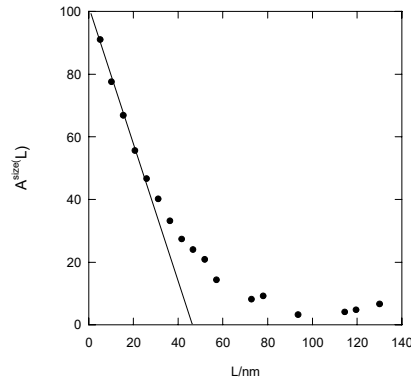


Figura 31: Representación del coeficiente de tamaño de Fourier $A^{\text{size}}(L)$ frente a la distancia L para la muestra TiO_2 .

3.4.4. Método $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$

Finalmente se ha aplicado el método $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$ de Pielaszek a la muestra de rutilo. Al igual que para la muestra de Fe_3O_4 , se ha ajustado un pico de difracción a una función PearsonVII y a una Lorentziana.

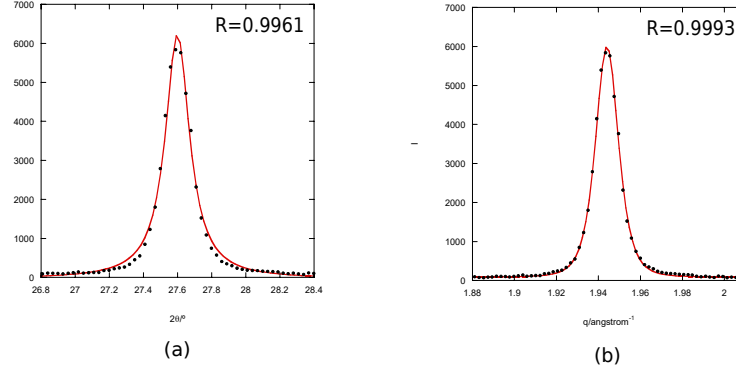


Figura 32: Ajuste de un mismo pico para una muestra de Ti_2 a 2 funciones: (a) Lorentziana y (b) PearsonVII.

Se puede observar a simple vista que en el caso de la función Lorentziana las colas del pico de difracción se ajustan peor (valor menor de R). Por ello, se ha aplicado este método únicamente para el caso de la función PearsonVII.

$\langle R \rangle / \text{nm}$	σ / nm	R_0 / nm	m	$\Gamma(m+1)$
50	20	8	5,25	184,86

Tabla 19: Resultados experimentales del tamaño de grano promedio $\langle R \rangle$, la dispersión de tamaños σ , las variables R_0 , m y de la función Gamma de Euler $\Gamma(m+1)$, para el pico $2\theta_{110} = 27,60^\circ$ de la muestra de TiO_2 .

Aplicando el código del anexo 2, se han obtenido los parámetros típicos de la distribución (Tab.19), con los que se ha representado la distribución de tamaños GSD.

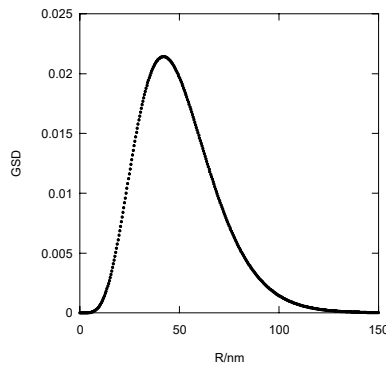


Figura 33: Distribución gamma de tamaño de grano para la muestra de TiO_2 rutilo.

Los resultados ed este método son también compatibles con los anteriores, a excepción del método de Williamson-Hall.

3.4.5. Microscopía electrónica de transmisión

Este método experimental proporciona imágenes de las partículas, en las cuales podemos identificar su distribución, su forma y el número de nanopartículas que componen la muestra. Sin embargo, no hay que olvidar que para aplicar esta técnica es conveniente obtener imágenes con buena calidad, en las cuales pueden darse una serie de dificultades en el análisis, como el solapamiento de las partículas o su forma aleatoria. En el caso de que las partículas fueran esféricas, el análisis se podría realizar de forma automática con la ayuda del programa informático llamado ImageJ [8].

Las imágenes de las muestras comerciales de TiO_2 se han obtenido en el equipo TEM de la UC (Fig.34). A pesar del proceso de preparación al que se someten para dispersarlas, se observa un considerable solapamiento que dificulta su caracterización.

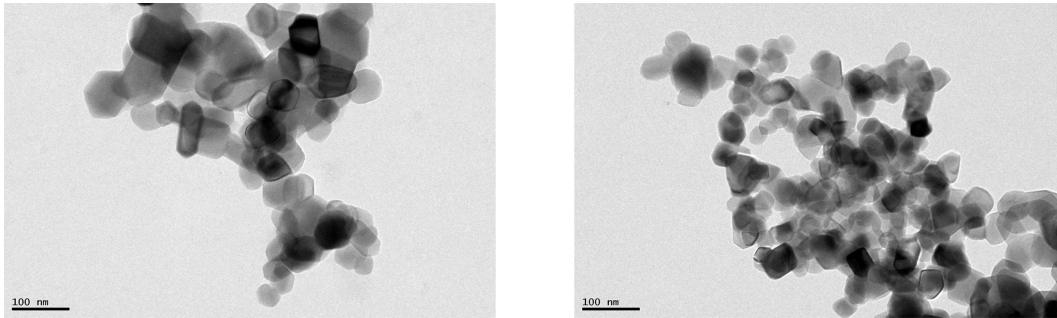


Figura 34: Imágenes obtenidas con TEM para la muestra de TiO_2 rutilo [8]

Además, se observa una considerable irregularidad en las formas, que dificulta la obtención del tamaño de partícula medio. Por tanto, se ha medido la distancia más larga pasando por su centro y su perpendicular mediante el programa ImageJ. De esta forma se ha determinado el tamaño medio $\langle d \rangle = 54 \pm 16$ nm. Además, se observa que la distribución no es normal y presenta un carácter tipo asimétrico (log-normal). La distribución en este caso, se asemeja a la obtenida por el método de Pielaszek y los valores medidos de tamaño son similares en los métodos utilizados (excepto el W-H).

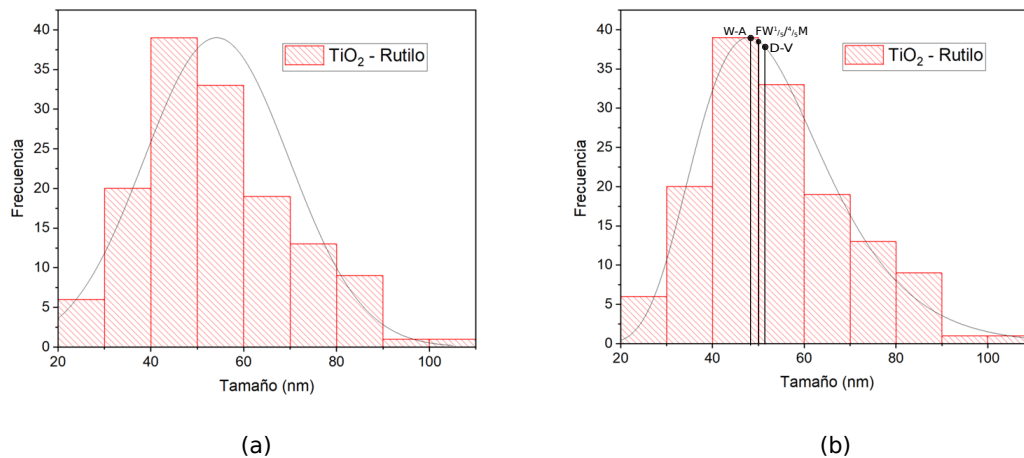


Figura 35: Histograma de las distribuciones de tamaños. Se muestran dos ajustes al histogramas: distribución Gaussiana (a) y tipo Log-normal (b).

En la Fig.35, se ha ajustado histograma a un distribución Gaussiana y otra tipo log-normal. En la distribución tipo log-normal (Fig.35b) se han indicado los valores obtenidos en los anteriores métodos (Warren-Averbach, Double-Voigt y $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}W$).

3.5. Muestra TiO_2 anatasa

Finalmente se ha estudiado una muestra TiO_2 anatasa, también usada para la formulación de cremas solares. En primer lugar, se ha realizado un refinamiento Rietveld para determinar los parámetros de la estructura cristalina. No obstante, en este caso se ha observado presencia de TiO_2 rutilo como impureza (94,53 % de anatasa con 5,47 % impurezas de rutilo).

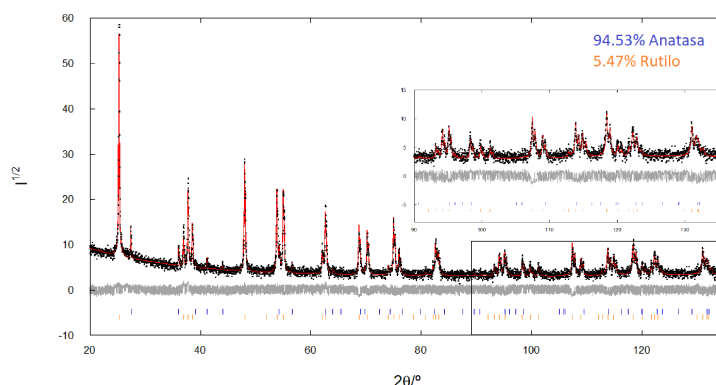


Figura 36: Refinamiento Rietveld para la muestra de TiO_2 anatasa aplicando el método FPA.

Mediante el ajuste Rietveld, se han determinado los parámetros cristalográficos de cada fase (rutilo y anatasa), que se recogen en la tab.20.

Anatasa		Rutilo	
Parámetro de malla/ Å	Posiciones atómicas/ Å	Parámetro de malla/ Å	Posiciones atómicas/ Å
a,b=3,78523±0,00006 c=9,51373±0,00018	Ti: x,y,z=0 O: x,y=0; z=0,2	a,b=4,5936±0,0003 c=2,9587±0,0004	Ti: x,y,z=0 O: x,y=0,3053; z=0

Tabla 20: Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de la muestra TiO_2 .

3.5.1. Método Double-Voigt

En segundo lugar, se ha llevado a cabo el método Double-Voigt con el que se ha obtenido un tamaño alrededor de 100 nm para contribuciones de ambas fases. Hay que tener en cuenta que para muestras de mayor tamaño como es este caso, es muy importante caracterizar correctamente la función instrumental, ya que cuando el tamaño está en el rango de 100 nm, la contribución instrumental predomina frente a la contribución asociada a la muestra (casi despreciable).

En la figura 36, se demuestra la anchura de los picos es menor que en las anteriores muestras analizadas (ver apartados 4.2, 4.3 y 4.4) debido a que la contribución correspondiente a la naturaleza de la muestra (tamaño y strain) es menor. Aplicando el análisis a todo el difractograma (WPPF) es posible obtener de forma independiente los parámetros de tamaño y strain para ambas muestras. Puesto que no se aprecian solapamientos considerables hasta ángulos altos, es previsible que no haya una correlación severa entre dichos parámetros.

En la Tab.21 se muestran los resultados obtenidos del análisis de tamaños mediante el método FPA para la función instrumental y considerando las componentes Lorentziana y Gaussiana simultáneamente para el tamaño y el strain. Se ha realizado únicamente el método Double-Voigt para esta muestra debido a que proporciona valores consistentes. No obstante cabe recordar que cuando la muestra presenta una fuerte correlación entre las contribuciones de strain y tamaño ya sean Gaussianas, Lorentzianas o mixtas, tal y como se observó en la muestra de CuO (ver 4.3.), este método no es la opción ideal para analizar el tamaño de la muestra, por lo que es conveniente recurrir a métodos basados en la deconvolución (como por ejemplo el método de Warren-Averbach). En cualquier caso, se observa que existen nanopartículas de distinto tamaño medio correspondientes a dos fases diferentes que pueden también ser caracterizadas a partir de esta técnica.

Fase	$L_{Vol} - IB / \text{nm}$	$L_{Vol} - FWHM / \text{nm}$	ε
Anatasa	87 ± 5	110 ± 6	$0,00008 \pm 0,00001$
Rutilo	130 ± 40	180 ± 60	$0,00030 \pm 0,00018$

Tabla 21: Resultados experimentales de la anchura integral $L_{Vol} - IB$ y anchura a media altura $L_{Vol} - FWHM$ y de la tensión ε de las dos fases de la muestra de TiO_2 .

4. Conclusiones

En este trabajo se han analizado distintos métodos para determinación del tamaño de partícula basados en el análisis de los perfiles de línea usando la técnica de difracción de rayos X sobre muestras en polvo. Así, se han comparado hasta cuatro métodos para obtener de forma indirecta el tamaño medio de las partículas que forman el polvo. Los resultados muestran diferente grado de compatibilidad en función las características de la muestra evaluada.

En general los métodos proporcionan estimaciones del tamaño medio compatibles con los resultados procedentes del análisis de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en los casos donde se ha podido analizar. En todos los casos, el tamaño aparente obtenido (tamaño del cristalito) es similar al tamaño de partícula por microscopía, lo que indica la coincidencia entre cristalito y partícula en las muestras analizadas (todas ellas en el rango nanométrico). A pesar de tratarse de nanopartículas, la contribución debida al término de tensión (strain) efectiva que representa defectos e imperfecciones en la microestructura de la muestra, está presente en todas las muestras analizadas y por tanto afecta al tamaño medio estimado. Por tanto, es importante tener en cuenta este término, que en muchas ocasiones es obviado en la estimación del tamaño de partículas nanométricas.

El método de Williamson-Hall, a pesar de ser el más extendido y aparecer en multitud de publicaciones científicas en la actualidad, presenta una serie de limitaciones e inconvenientes, asociados solo en parte a la simplicidad del modelo. La dispersión en las anchuras presente en muchos casos hace que los errores asociados al tamaño medio estimado sean muy altos. Además, se han evaluado una serie de factores relativos al procedimiento de análisis del perfil de línea individual, que pueden hacer que los resultados varíen considerablemente en función de quién y cómo realiza el análisis, lo que desaconseja la utilización del método para la estimación del tamaño de partícula (al menos como método único). La diferente dependencia angular de las contribuciones de tamaño y tensión (strain), permite separar ambas de forma efectiva a partir del análisis completo del patrón de difracción. No obstante, en ciertos casos se ha observado fuertes correlaciones entre ellas, lo que aumenta el error asociado a cada una de las contribuciones Lorentziana/Gaussiana, y por consiguiente afecta al tamaño medio de partícula estimado. Este hecho puede variar enormemente de muestra a muestra. Los resultados obtenidos por diferentes métodos proporcionan una buena estimación de tamaños en el rango nanométrico. Sin embargo, las discrepancias y errores aumentan a medida que lo hace el tamaño de la partícula, acercándose al límite de los 100 nm. En este caso, una correcta caracterización de la función instrumental es fundamental. Además, otros factores asociados a la naturaleza de la muestra (p.ej. el tipo de defectos), pueden afectar mucho a la precisión de los métodos. Por todo ello, es recomendable realizar el análisis de tamaños utilizando diferentes aproximaciones y comparar, en la medida de lo posible, con métodos directos (microscopía electrónica).

5. Referencias

- [1] POOLE, Charles P.; OWENS, Frank J. Introducción a la nanotecnología. BARCELONA: Reverté, 2007, ISBN: 978-84-291-7971-2
- [2] OUAHID HESSISSEN, A. 2016. *Nanotecnología y sus potenciales aplicaciones en microbiología* [en línea]. TAHRIOUI, A. (dir.). Trabajo fin de grado Universidad de Sevilla. [Consulta: 21-04-2018]. Disponible en: <https://idus.us.es/xmlui/handle/11441/49173>
- [3] WOLF, Edward L. *Nanophysics and nanotechnology: an introduction to modern concepts in nanoscience*. John Wiley and Sons, 2005, ISBN: 3-527-40407-4
- [4] SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. Grant. *X-Ray Diffraction A Practical Approach*. 1998 Plenum Press. New York, ISBN: 0-306-45744-X.
- [5] BLAKE, Alexander J., et al. *Crystal structure analysis: principles and practice*. Oxford University Press, 2009.
- [6] PECHARSKY, Vitalij; ZAVALIJ, Peter. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer Science & Business Media, 2008, ISBN-13: 978-0-387-24247-0.
- [7] BALZAR, Davor. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. *International union of crystallography monographs on crystallography*, 1999, vol. 10, p. 94-126.
- [8] MADRIGAL FONTANEDA, L. 2014. *Estudio de nanopartículas en cremas de protección solar* [en línea]. AGUADO MENÉNDEZ, F. (dir.). Trabajo fin de grado Universidad de Cantabria. [Consulta: 5-03-2018]. Disponible en: <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/5933>
- [9] TOPAS 3 User's manual, BRUKER AXS, 2005.
- [10] GOZZO, F. [et al]. 2006. The instrumental resolution function of synchrotron radiation powder diffractometers in the presence of focusing optics. *Journal of applied crystallography* [en línea], vol. 39, no 3, p. 347-357. [Consulta: 18-03-2018]. ISSN 0021-8898. Disponible en: <https://journals.iucr.org/j/issues/2006/03/00/hx5036/>
- [11] TOPAS 5 Technical Reference, BRUKER AXS, 2014.
- [12] MARINKOVIC, Bojan, et al. A comparison between the Warren-Averbach method and alternate methods for X-ray diffraction microstructure analysis of polycrystalline specimens. *Materials Research*, 2001, vol. 4, no 2, p. 71-76.
- [13] BALZAR, Davor. X-ray diffraction line broadening: modeling and applications to high-Tc superconductors. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 1993, vol. 98, no 3, p. 321.
- [14] PIELASZEK, Roman. FW15/45M method for determination of the grain size distribution from powder diffraction line profile. *Journal of alloys and compounds*, 2004, vol. 382, no 1-2, p. 128-132.

- [15] PIELASZEK, Roman, et al. Error estimation in XRD crystallite size measurements. En *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, 2006. p. 313-320.
- [16] PIELASZEK, Roman. Nanopowder Diffraction Theory–Line Profile for Polydispersive Powders. En *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, 2006. p. 303-312.
- [17] YOUNG, Robert Alan. *The Rietveld Method*. International union of crystallography, 1993, ISBN:0-19-855912-7.
- [18] CARIDE, Miguel Aballe (ed.). *Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1996, ISBN: 84-7207-094-4
- [19] GONZÁLEZ SAIZ, P. 2016. *Síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe_3O_4 recubiertas con SiO_2 y colorante* [en línea]. VALIENTE BARROSO, R. (dir.). Trabajo fin de grado Universidad de Cantabria. [Consulta: 10-05-2018]. Disponible en: <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/9534>
- [20] Cheary, R. W. and Coelho, A. A. (1996). Programs XFIT and FOURYA, deposited in CCP14 Powder Diffraction Library, Engineering and Physical Sciences Research Council, Daresbury Laboratory, Warrington, England. (<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/xfit-95/xfit.htm>).
- [21] John R. Taylor. *El estudio de las incertidumbres en las mediciones físicas*. Ed. Reverté, S.A.Barcelona, 2014.

6. Anexo

6.1. Anexo 1

Se recoge la información cristalográfica completa de cada compuesto usada para los refinamientos estructurales.

CIF muestra Fe₃O₄:

Claassen, A.A. (1926)
Proceedings of the Physical Society, London 38, 482-487
The scattering power of oxygen and iron for X-Rays
CIF by ICSD-for-WWW, Copyright 2003 FIZ-Karlsruhe and A.W.Hewat (hewat@ill.fr)
NOT TO BE PUBLISHED IN ANY FORM. See <http://icsd.ill.fr/icsd/conditions.html>
data_36314-ICSD
_database_code_ICSD 36314
_audit_creation_date 1980-01-01
_chemical_name_systematic
'Iron diiron(III) oxide'
_chemical_formula_structural
'Fe3 O4'
_chemical_formula_sum
'Fe3 O4'
_publ_section_title
'Fe3 O4'
loop_
_citation_id _citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id ASTM
primary 'Proceedings of the Physical Society, Lon' 1926 38 482 487 PPSOAU
loop_
_publ_author_name
Claassen, A.A.
_cell_length_a 8.4
_cell_length_b 8.4
_cell_length_c 8.4
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 592.7007
_cell_formula_units_Z 8.000
_symmetry_space_group_name_H-M 'F d -3 m'
_symmetry_Int_Tables_number 227
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'z+1/4, y+1/4, -x+1/4'
2 'y+1/4, x+1/4, -z+1/4'

3 'x+1/4, z+1/4, -y+1/4'
 4 'z+1/4, x+1/4, -y+1/4'
 5 'y+1/4, z+1/4, -x+1/4'
 6 'x+1/4, y+1/4, -z+1/4'
 7 'z+1/4, -y+1/4, x+1/4'
 8 'y+1/4, -x+1/4, z+1/4'
 9 'x+1/4, -z+1/4, y+1/4'
 10 'z+1/4, -x+1/4, y+1/4'
 11 'y+1/4, -z+1/4, x+1/4'
 12 'x+1/4, -y+1/4, z+1/4'
 13 '-z+1/4, y+1/4, x+1/4'
 14 '-y+1/4, x+1/4, z+1/4'
 15 '-x+1/4, z+1/4, y+1/4'
 16 '-z+1/4, x+1/4, y+1/4'
 17 '-y+1/4, z+1/4, x+1/4'
 18 '-x+1/4, y+1/4, z+1/4'
 19 '-z+1/4, -y+1/4, -x+1/4'
 20 '-y+1/4, -x+1/4, -z+1/4'
 21 '-x+1/4, -z+1/4, -y+1/4'
 22 '-z+1/4, -x+1/4, -y+1/4'
 23 '-y+1/4, -z+1/4, -x+1/4'
 24 '-x+1/4, -y+1/4, -z+1/4'
 25 '-z, -y, x'
 26 '-y, -x, z'
 27 '-x, -z, y'
 28 '-z, -x, y'
 29 '-y, -z, x'
 30 '-x, -y, z'
 31 '-z, y, -x'
 32 '-y, x, -z'
 33 '-x, z, -y'
 34 '-z, x, -y'
 35 '-y, z, -x'
 36 '-x, y, -z'
 37 'z, -y, -x'
 38 'y, -x, -z'
 39 'x, -z, -y'
 40 'z, -x, -y'
 41 'y, -z, -x'
 42 'x, -y, -z'
 43 'z, y, x'
 44 'y, x, z'
 45 'x, z, y'
 46 'z, x, y'
 47 'y, z, x'
 48 'x, y, z'
 49 'z+1/4, y+3/4, -x+3/4'
 50 'y+1/4, x+3/4, -z+3/4'
 51 'x+1/4, z+3/4, -y+3/4'
 52 'z+1/4, x+3/4, -y+3/4'
 53 'y+1/4, z+3/4, -x+3/4'

54 ' $x+1/4, y+3/4, -z+3/4$ '
 55 ' $z+1/4, -y+3/4, x+3/4$ '
 56 ' $y+1/4, -x+3/4, z+3/4$ '
 57 ' $x+1/4, -z+3/4, y+3/4$ '
 58 ' $z+1/4, -x+3/4, y+3/4$ '
 59 ' $y+1/4, -z+3/4, x+3/4$ '
 60 ' $x+1/4, -y+3/4, z+3/4$ '
 61 ' $-z+1/4, y+3/4, x+3/4$ '
 62 ' $-y+1/4, x+3/4, z+3/4$ '
 63 ' $-x+1/4, z+3/4, y+3/4$ '
 64 ' $-z+1/4, x+3/4, y+3/4$ '
 65 ' $-y+1/4, z+3/4, x+3/4$ '
 66 ' $-x+1/4, y+3/4, z+3/4$ '
 67 ' $-z+1/4, -y+3/4, -x+3/4$ '
 68 ' $-y+1/4, -x+3/4, -z+3/4$ '
 69 ' $-x+1/4, -z+3/4, -y+3/4$ '
 70 ' $-z+1/4, -x+3/4, -y+3/4$ '
 71 ' $-y+1/4, -z+3/4, -x+3/4$ '
 72 ' $-x+1/4, -y+3/4, -z+3/4$ '
 73 ' $-z, -y+1/2, x+1/2$ '
 74 ' $-y, -x+1/2, z+1/2$ '
 75 ' $-x, -z+1/2, y+1/2$ '
 76 ' $-z, -x+1/2, y+1/2$ '
 77 ' $-y, -z+1/2, x+1/2$ '
 78 ' $-x, -y+1/2, z+1/2$ '
 79 ' $-z, y+1/2, -x+1/2$ '
 80 ' $-y, x+1/2, -z+1/2$ '
 81 ' $-x, z+1/2, -y+1/2$ '
 82 ' $-z, x+1/2, -y+1/2$ '
 83 ' $-y, z+1/2, -x+1/2$ '
 84 ' $-x, y+1/2, -z+1/2$ '
 85 ' $z, -y+1/2, -x+1/2$ '
 86 ' $y, -x+1/2, -z+1/2$ '
 87 ' $x, -z+1/2, -y+1/2$ '
 88 ' $z, -x+1/2, -y+1/2$ '
 89 ' $y, -z+1/2, -x+1/2$ '
 90 ' $x, -y+1/2, -z+1/2$ '
 91 ' $z, y+1/2, x+1/2$ '
 92 ' $y, x+1/2, z+1/2$ '
 93 ' $x, z+1/2, y+1/2$ '
 94 ' $z, x+1/2, y+1/2$ '
 95 ' $y, z+1/2, x+1/2$ '
 96 ' $x, y+1/2, z+1/2$ '
 97 ' $z+3/4, y+1/4, -x+3/4$ '
 98 ' $y+3/4, x+1/4, -z+3/4$ '
 99 ' $x+3/4, z+1/4, -y+3/4$ '
 100 ' $z+3/4, x+1/4, -y+3/4$ '
 101 ' $y+3/4, z+1/4, -x+3/4$ '
 102 ' $x+3/4, y+1/4, -z+3/4$ '
 103 ' $z+3/4, -y+1/4, x+3/4$ '
 104 ' $y+3/4, -x+1/4, z+3/4$ '

105 ' $x+3/4, -z+1/4, y+3/4$ '
 106 ' $z+3/4, -x+1/4, y+3/4$ '
 107 ' $y+3/4, -z+1/4, x+3/4$ '
 108 ' $x+3/4, -y+1/4, z+3/4$ '
 109 ' $-z+3/4, y+1/4, x+3/4$ '
 110 ' $-y+3/4, x+1/4, z+3/4$ '
 111 ' $-x+3/4, z+1/4, y+3/4$ '
 112 ' $-z+3/4, x+1/4, y+3/4$ '
 113 ' $-y+3/4, z+1/4, x+3/4$ '
 114 ' $-x+3/4, y+1/4, z+3/4$ '
 115 ' $-z+3/4, -y+1/4, -x+3/4$ '
 116 ' $-y+3/4, -x+1/4, -z+3/4$ '
 117 ' $-x+3/4, -z+1/4, -y+3/4$ '
 118 ' $-z+3/4, -x+1/4, -y+3/4$ '
 119 ' $-y+3/4, -z+1/4, -x+3/4$ '
 120 ' $-x+3/4, -y+1/4, -z+3/4$ '
 121 ' $-z+1/2, -y, x+1/2$ '
 122 ' $-y+1/2, -x, z+1/2$ '
 123 ' $-x+1/2, -z, y+1/2$ '
 124 ' $-z+1/2, -x, y+1/2$ '
 125 ' $-y+1/2, -z, x+1/2$ '
 126 ' $-x+1/2, -y, z+1/2$ '
 127 ' $-z+1/2, y, -x+1/2$ '
 128 ' $-y+1/2, x, -z+1/2$ '
 129 ' $-x+1/2, z, -y+1/2$ '
 130 ' $-z+1/2, x, -y+1/2$ '
 131 ' $-y+1/2, z, -x+1/2$ '
 132 ' $-x+1/2, y, -z+1/2$ '
 133 ' $z+1/2, -y, -x+1/2$ '
 134 ' $y+1/2, -x, -z+1/2$ '
 135 ' $x+1/2, -z, -y+1/2$ '
 136 ' $z+1/2, -x, -y+1/2$ '
 137 ' $y+1/2, -z, -x+1/2$ '
 138 ' $x+1/2, -y, -z+1/2$ '
 139 ' $z+1/2, y, x+1/2$ '
 140 ' $y+1/2, x, z+1/2$ '
 141 ' $x+1/2, z, y+1/2$ '
 142 ' $z+1/2, x, y+1/2$ '
 143 ' $y+1/2, z, x+1/2$ '
 144 ' $x+1/2, y, z+1/2$ '
 145 ' $z+3/4, y+3/4, -x+1/4$ '
 146 ' $y+3/4, x+3/4, -z+1/4$ '
 147 ' $x+3/4, z+3/4, -y+1/4$ '
 148 ' $z+3/4, x+3/4, -y+1/4$ '
 149 ' $y+3/4, z+3/4, -x+1/4$ '
 150 ' $x+3/4, y+3/4, -z+1/4$ '
 151 ' $z+3/4, -y+3/4, x+1/4$ '
 152 ' $y+3/4, -x+3/4, z+1/4$ '
 153 ' $x+3/4, -z+3/4, y+1/4$ '
 154 ' $z+3/4, -x+3/4, y+1/4$ '
 155 ' $y+3/4, -z+3/4, x+1/4$ '

156 'x+3/4, -y+3/4, z+1/4'
 157 '-z+3/4, y+3/4, x+1/4'
 158 '-y+3/4, x+3/4, z+1/4'
 159 '-x+3/4, z+3/4, y+1/4'
 160 '-z+3/4, x+3/4, y+1/4'
 161 '-y+3/4, z+3/4, x+1/4'
 162 '-x+3/4, y+3/4, z+1/4'
 163 '-z+3/4, -y+3/4, -x+1/4'
 164 '-y+3/4, -x+3/4, -z+1/4'
 165 '-x+3/4, -z+3/4, -y+1/4'
 166 '-z+3/4, -x+3/4, -y+1/4'
 167 '-y+3/4, -z+3/4, -x+1/4'
 168 '-x+3/4, -y+3/4, -z+1/4'
 169 '-z+1/2, -y+1/2, x'
 170 '-y+1/2, -x+1/2, z'
 171 '-x+1/2, -z+1/2, y'
 172 '-z+1/2, -x+1/2, y'
 173 '-y+1/2, -z+1/2, x'
 174 '-x+1/2, -y+1/2, z'
 175 '-z+1/2, y+1/2, -x'
 176 '-y+1/2, x+1/2, -z'
 177 '-x+1/2, z+1/2, -y'
 178 '-z+1/2, x+1/2, -y'
 179 '-y+1/2, z+1/2, -x'
 180 '-x+1/2, y+1/2, -z'
 181 'z+1/2, -y+1/2, -x'
 182 'y+1/2, -x+1/2, -z'
 183 'x+1/2, -z+1/2, -y'
 184 'z+1/2, -x+1/2, -y'
 185 'y+1/2, -z+1/2, -x'
 186 'x+1/2, -y+1/2, -z'
 187 'z+1/2, y+1/2, x'
 188 'y+1/2, x+1/2, z'
 189 'x+1/2, z+1/2, y'
 190 'z+1/2, x+1/2, y'
 191 'y+1/2, z+1/2, x'
 192 'x+1/2, y+1/2, z'
 loop_
 _atom_type_symbol
 _atom_type_oxidation_number
 Fe2+ 2.
 Fe3+ 3.
 O2- -2.
 loop_
 _atom_site_label
 _atom_site_type_symbol
 _atom_site_symmetry_multiplicity
 _atom_site_Wyckoff_symbol
 _atom_site_fract_x
 _atom_site_fract_y
 _atom_site_fract_z

```

_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_occupancy
Fe1 Fe2+ 8 a 0 0 0 0. 1.
Fe2 Fe3+ 16 d 0.625 0.625 0.625 0. 1.
O1 O2- 32 e 0.379(1) 0.379(1) 0.379(1) 0. 1.
End of data_36314-ICSD

```

CIF muestra CuO:

Niggli, P. (1922)
 Zeitschrift fuer Krist., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
 (-144,1977) 57, 253-299
 Die Kristallstruktur einiger Oxyde I.
 CIF by ICSD-for-WWW, Copyright 2003 FIZ-Karlsruhe and A.W.Hewat (hewat@ill.fr)
 NOT TO BE PUBLISHED IN ANY FORM. See <http://icsd.ill.fr/icsd/conditions.html>

```

data_31059-ICSD
_database_code_ICSD 31059
_audit_creation_date 1980-01-01
_chemical_name_systematic
'Copper oxide'
_chemical_formula_structural
'Cu O'
_chemical_formula_sum
'Cu1 O1'
_publ_section_title
'Cu1 O1'
loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id ASTM
primary 'Zeitschrift fuer Krist., Kristallgeometr' 1922 57 253 299 ZEKGAX
loop_
_publ_author_name
Niggli, P.
_cell_length_a 4.67
_cell_length_b 3.43
_cell_length_c 5.12 _cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 99.53
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 80.8806
_cell_formula_units_Z 4.000
_symmetry_space_group_name_H-M 'C 1 2/c 1'
_symmetry_Int_Tables_number 15
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id

```



```

_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'x, -y, z+1/2'
2 '-x, -y, -z'
3 '-x, y, -z+1/2'
4 'x, y, z'
5 'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
6 '-x+1/2, -y+1/2, -z'
7 '-x+1/2, y+1/2, -z+1/2'
8 'x+1/2, y+1/2, z'
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Cu2+ 2.
O2- -2.
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_occupancy
Cu1 Cu2+ 4 c 0.25 0.25 0 0. 1.
O1 O2- 4 e 0 0.42 0.25 0. 1.
End of data_31059-ICSD

```

CIF muestra TiO₂ rutilo:

```

data_global
_chemical_name_mineral 'Rutile'
loop_
_publ_author_name
'Wyckoff R W G'
_journal_name_full 'Crystal Structures'
_journal_volume 1
_journal_year 1963
_journal_page_first 239
_journal_page_last 444
_publ_section_title
;
Second edition. Interscience Publishers, New York, New York
;
_database_code_amcsd 0011762
_chemical_formula_sum 'Ti O2'
_cell_length_a 4.59373
_cell_length_b 4.59373
_cell_length_c 2.95812
_cell_angle_alpha 90
_cell_angle_beta 90

```

```

_cell_angle_gamma 90
_cell_volume 62.423
_exptl_crystal_density_diffn 4.250
_symmetry_space_group_name_H-M 'P 42/m n m'
loop_
_space_group_symop_operation_xyz
'x,y,z'
'-y,-x,z'
'y,x,-z'
'1/2+y,1/2-x,1/2-z'
'1/2-y,1/2+x,1/2+z'
'1/2+x,1/2-y,1/2+z'
'1/2-x,1/2+y,1/2-z'
'x,y,-z'
'-x,-y,z'
'y,x,z'
'-y,-x,-z'
'1/2-y,1/2+x,1/2-z'
'1/2+y,1/2-x,1/2+z'
'1/2-x,1/2+y,1/2+z'
'1/2+x,1/2-y,1/2-z'
'-x,-y,-z'
loop_
_atom_site_label
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
Ti 0.00000 0.00000 0.00000
O 0.30530 0.30530 0.00000

```

CIF muestra TiO₂ anatasa:

Parker, R.L. (1924)
 Zeitschrift fuer Krist., Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
 (-144,1977) 59, 1-54
 Zur Kristallstruktur von Anatas und Rutil. (II. Teil. Die Anatasstruktur).
 CIF by ICSD-for-WWW, Copyright 2003 FIZ-Karlsruhe and A.W.Hewat (hewat@ill.fr)
 NOT TO BE PUBLISHED IN ANY FORM. See <http://icsd.ill.fr/icsd/conditions.html>

```

data_31064-ICSD
_database_code_ICSD 31064
_audit_creation_date 1986-09-24
_chemical_name_systematic
'Titanium oxide'
_chemical_formula_structural
'Ti O2'
_chemical_formula_sum
'O2 Ti1'
_publ_section_title
'O2 Ti1'

```

```

loop_
_citation_id
_citation_journal_abbrev
_citation_year
_citation_journal_volume
_citation_page_first
_citation_page_last
_citation_journal_id ASTM
primary 'Zeitschrift fuer Krist., Kristallgeometr' 1924 59 1 54 ZEKGAX
loop_
_publ_author_name
Parker, R.L. _cell_length_a 3.73
_cell_length_b 3.73
_cell_length_c 9.37
_cell_angle_alpha 90.
_cell_angle_beta 90.
_cell_angle_gamma 90.
_cell_volume 130.3607
_cell_formula_units_Z 4.000
_symmetry_space_group_name_H-M 'I 41/a m d'
_symmetry_Int_Tables_number 141
loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 'y, -x+1/2, z+1/4'
2 '-y, x+1/2, z+1/4'
3 'y, -x, -z'
4 '-y, x, -z'
5 '-y, -x+1/2, z+1/4'
6 'y, x+1/2, z+1/4'
7 '-y, -x, -z'
8 'y, x, -z'
9 'x, -y+1/2, -z+1/4'
10 '-x, y+1/2, -z+1/4'
11 'x, -y, z'
12 '-x, y, z'
13 '-x, -y+1/2, -z+1/4'
14 'x, y+1/2, -z+1/4'
15 '-x, -y, z'
16 'x, y, z'
17 'y+1/2, -x, z+3/4'
18 '-y+1/2, x, z+3/4'
19 'y+1/2, -x+1/2, -z+1/2'
20 '-y+1/2, x+1/2, -z+1/2'
21 '-y+1/2, -x, z+3/4'
22 'y+1/2, x, z+3/4'
23 '-y+1/2, -x+1/2, -z+1/2'
24 'y+1/2, x+1/2, -z+1/2'
25 'x+1/2, -y, -z+3/4'
26 '-x+1/2, y, -z+3/4'
27 'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

28 '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
29 '-x+1/2, -y, -z+3/4'
30 'x+1/2, y, -z+3/4'
31 '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
32 'x+1/2, y+1/2, z+1/2'
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Ti4+ 4.
O2- -2.
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_occupancy
Ti1 Ti4+ 4 a 0 0 0 0. 1.
O1 O2- 8 e 0 0 0 0.2 0. 1.
End of data_31064-ICSD

```

6.2. Anexo 2

Se muestran los códigos utilizados para obtener el tamaño de grano promedio y la dispersión de tamaños mediante el método de Pielaszek:

Código para la función Lorentziana:

```

% Introduzco los parámetros

Imax=input('introduzca el valor máximo de la intensidad: ');
lambda=input('introduzca el valor de lambda: ');
m1=input('introduzca el valore de m1: ');
m2=input('introduzca el valore de m2: ');
m3=input('introduzca el valore de m3: ');
m4=input('introduzca el valore de m4: ');

% Programa para FW1/5M:

i=((Imax-m1)/5)+m1;
% La expresión es: i=m1+m2/((X-m3) ^ 2+(m4/2) ^ 2), entonces: h=(i-m1)/m2 y
% 1/((X-m3) ^ 2+f) donde f=(m4/2) ^ 2 por lo que: h=1/((X-m3) ^ 2+f).
% (X-m3) ^ 2=-f+(1/h), entonces X ^ 2-2*m3*X+m3 ^ 2-(-f+(1/h))=0.

h=(i-m1)/m2;
f=(m4/2) ^ 2;
a=1;

```

```

b=-2*m3;
c=m3 ^ 2-(-f+(1/h));

% Resolvemos:
D=((b ^ 2)-(4*a*c)) ^ (1/2);
if D>=0
disp('las soluciones son reales');
else
disp('las soluciones son complejas');
end;
X1=(-b+D)/2*a;
X2=(-b-D)/2*a;

anchura=4*pi*(sind(X1/2)-sind(X2/2))/lambda % Se obtiene FW1/5M en angstrom

% Programa para FW4/5M:
ip=((Imax-m1)*4/5)+m1;

% La expresión es:  $i=m1+m2/((X-m3)^2+(m4/2)^2)$ , entonces:  $h=(i-m1)/m2$  y
 $1/((X-m3)^2+f)$  donde  $f=(m4/2)^2$  por lo que:  $h=1/((X-m3)^2+f)$ .
 $(X-m3)^2=-f+(1/h)$ , entonces  $X^2-2*m3*X+m3^2-(-f+(1/h))=0$ .

hp=(ip-m1)/m2;
fp=(m4/2)^2;
ap=1;
bp=-2*m3;
cp=m3 ^ 2-(-fp+(1/hp));

% Resolvemos:
Dp=((bp ^ 2)-(4*ap*cp)) ^ (1/2);
if Dp>=0
disp('las soluciones son reales');
else
disp('las soluciones son complejas');
end;
X1p=(-bp+Dp)/2*ap;
X2p=(-bp-Dp)/2*ap;

anchurap=4*pi*(sind(X1p/2)-sind(X2p/2))/lambda % Se obtiene FW4/5M en angstrom

% Se calculan los coeficientes A, B y C
A=-pi/2-atan(277069-105723*anchura/anchurap)
C=-0.6515-463695*A
B=0.001555+0.00884/tan(0.002237-(A*2101))

% Finalmente se calcula el tamaño medio y su dispersión:
R=2*B*C/anchurap % Se obtiene el tamaño medio en angstrom
sigma=2*B*sqrt(C)/anchurap % Se obtiene la distribución en angstrom

```

Código para la función PearsonVII:

```
% Introduzco los parámetros

a0=input('introduzca el valor de a0 o intensidad del pico: ');
a1=input('introduzca el valore de a1 o posición del pico: ');
a2=input('introduzca el valore de a2: ');
a3=input('introduzca el valore de a3: ');

% Se calculan las anchuras a 1/5 y a 4/5:
FW1M=2*a2*sqrt((-1+5^(1/a3))/(-4+2^(2+1/a3))) % Se obtiene FW1/5M en angstrom
FW4M=2*a2*sqrt((-1+1.25^(1/a3))/(-4+2^(2+1/a3))) % Se obtiene FW4/5M en angstrom

% Se calculan los coeficientes A, B y C
A=-pi/2-atan(277069-105723*FW1M/FW4M)
C=-0.6515-463695*A
B=0.001555+0.00884/tan(0.002237-(A*2101))

% Finalmente se calcula el tamaño medio y su dispersión:
R=2*B*C/FW4M % Se obtiene el tamaño medio en angstrom
sigma=2*B*sqrt(C)/FW4M % Se obtiene ls distribución en angstrom
```